

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCELO TAVARES LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE QUÍMICOS INTERMEDIÁRIOS DE BASE
RENOVÁVEL: OS CASOS DO ÁCIDO LEVULÍNICO E ITACÔNICO.**

RIO DE JANEIRO

2017

MARCELO TAVARES LIMA

Desenvolvimento de químicos intermediários de base renovável: os casos do ácido levulínico e itacônico.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Químico.

Orientadores: Professor Fábio de Almeida Oroski e
Professor Claudio José de Araújo Mota

Rio de Janeiro

2017

Desenvolvimento de químicos intermediários de base renovável: os casos do ácido levulínico e itacônico.

Marcelo Tavares Lima

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Departamento de Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico.

Aprovado por:

Prof. Fábio de Almeida Oroski, D.Sc
Escola de Química - UFRJ

Prof. Claudio José de Araújo Mota, D.Sc.
Instituto de Química - UFRJ

Profª. Denise Maria Guimarães Freire, D.Sc
Instituto de Química – UFRJ

Profª. Flávia Chaves Alves, D.Sc
Escola de Química – UFRJ

RESUMO

PROJETO DE CURSO – IQWX01

TÍTULO: Desenvolvimento de químicos intermediários de base renovável: os casos do ácido levulínico e itacônico.

ALUNO: Marcelo Tavares Lima

ORIENTADORES: Cláudio J. A. Mota, DQO – Instituto de Química – UFRJ e Fábio de Almeida Oroski, DEQ – Escola de Química – UFRJ

A preocupação com a redução do uso de fontes fósseis se deve a diversos fatores, entre estes: crises econômicas, a forte volatilidade dos preços das matérias-primas e preocupações ambientais. Este cenário, portanto, tem despertado na indústria química o interesse por fontes alternativas, levando a busca de soluções que substituam os derivados de petróleo. O aumento do interesse pela indústria de matérias-primas renováveis traz consigo novos produtos e/ou novos meios para obtenção de produtos que já existem a partir do petróleo. Entre os químicos de base renovável há os intermediários que podem gerar uma extensa gama de produtos derivados. Dentre os químicos intermediários de base renovável escolheu-se para este trabalho duas moléculas consideradas promissoras: o ácido levulínico e o ácido itacônico. A partir da exploração desses dois casos, espera-se obter uma maior compreensão do processo de desenvolvimento de químicos de base renovável. Com isso, o objetivo principal deste trabalho é explorar o desenvolvimento dos ácidos levulínico e itacônico, químicos de base renovável a partir da compreensão do processo de desenvolvimento de suas tecnologias e mercados. Para a análise, foram exploradas as dimensões matérias-prima, tecnologias de conversão, mercados e aplicações e os atores envolvidos. Embora perceba-se um forte interesse pela utilização de matérias-primas lignocelulósicas vários desafios no pré-tratamento devem ser superados. As tecnologias de conversão variam entre a conversão química e a biológica. O grau de desenvolvimento dos projetos difere entre os atores, sendo a maioria ainda em um estágio inicial de estruturação das fases de comercialização, o que pode ser visto pelo reduzido número de parcerias comerciais estabelecidas. Por se tratar de intermediários químicos, a sua difusão dependerá fortemente do desenvolvimento de seus derivados. A partir da análise realizada foi possível concluir que para os dois ácidos os esforços não se limitam à dimensão tecnologia. Existem questões relacionadas a matéria-prima e ao desenvolvimento de mercados e aplicações que exigirão esforços relevantes de estruturação para que estes químicos possam efetivamente ser considerados como promissores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Luiz e Ana, pelo amor incondicional que sempre tiveram comigo, me apoiando em todas minhas decisões e contribuindo de forma fundamental para minha formação pessoal e acadêmica. A meu irmão Daniel pela paciência e compreensão ao longo de todos esses anos. Agradeço meus avós pelas orações e motivações. À minha família por todo apoio e torcida ao longo de todos estes anos.

Agradeço também a minha namorada, por todo apoio e companheirismo, me impulsionando até nos momentos mais difíceis e torcendo por mim.

Agradeço aos meus amigos, que me acompanharam por toda essa jornada, sendo compreensivos em muitos momentos. Aos amigos que estudaram comigo no Instituto de Química, pelo companheirismo e bom humor durante os todos dias.

Agradeço aos amigos do LIFE (Laboratório Interdisciplinar de Formação de Educadores) por todo apoio e companhia durante essa caminhada e especialmente ao professor Waldmir A. Neto por todo o aprendizado.

Agradeço aos meus orientadores, por todos os ensinamentos, orientações, *feedbacks* durante o projeto, fazendo com que ele fosse desenvolvido da melhor forma possível.

Agradeço a Deus, pela força que me deu para enfrentar todos os desafios desta trajetória.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Ácido Levulínico.....	6
Figura 2 - Derivados do ácido levulínico	8
Figura 3 - Ácido Itacônico.....	9
Figura 4- Derivados do ácido itacônico	10
Figura 5 - Número de empresas produtoras de ácido levulínico por país.	13
Figura 6 - Número de empresas produtoras de ácido itacônico por país.	14
Figura 7 -Celulose à ácido levulínico	28
Figura 8 - Mecanismo de produção do 5-HMF a partir da glicose.....	29
Figura 9 - Local de protonação e possíveis produtos.....	30
Figura 10 - Possíveis rotas para formação do 5-HMF a) rota acíclica b) rota cíclica	31
Figura 11 - Mecanismo de conversão do 5-HMF ao ácido levulínico	31
Figura 12 – Esquema do processo Biofine.....	35
Figura 13 - - Via metabólica para produção de ácido itacônico	40
Figura 14- Mecanismo de reações, ácido cítrico para ácido itacônico.....	41
Figura 15 - Esquema reator airlift a) circulação interna b) circulação externa.....	42
Figura 16 - - Diagrama do processo de produção e recuperação do ácido itacônico	44
Figura 17 - Oportunidades ácido levulínico	47
Figura 18 - Diferentes rotas de produção do GVL.....	48
Figura 19 - Produtos derivados e aplicações do GVL.....	49
Figura 20 - Produção do DALA a partir do ácido levulínico	51
Figura 21 - Principais aplicações do ácido itacônico em 2011.....	52
Figura 22 Principais produtores do ácido itacônico em 2011.....	53
Figura 23- Expectativa de crescimento do mercado (milhões de dólares).....	53
Figura 24 - Esquema de produção da GF Biochemicals	59
Figura 25 - Produtos comercializados pela Itaconix para seus parceiros comerciais.....	66
Figura 26 - Quadro de resumo da produção dos ácidos	71
Figura 27 - Semelhanças e diferenças entre os ácidos	74
Figura 27 - Semelhanças e diferenças entre os ácidos	76

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação entre os produtos drop-in e não-drop-in	3
Tabela 2 - Critérios para revisão da lista das oportunidades dos produtos de base renovável	4
Tabela 3 – Lista de empresas identificadas	13
Tabela 4 - Empresas ligadas ao ácido levulínico descartadas	16
Tabela 5 - Lista de empresas produtoras do ácido itacônico excluídas da análise.....	17
Tabela 6 - Lista dos principais artigos utilizados no trabalho	18
Tabela 7 - Variação da composição entre diferentes tipos de biomassa	23
Tabela 8- Influência na matriz lignocelulósica do pré-tratamento	26
Tabela 9 - Vantagens e desvantagens das técnicas de pré-tratamento	27
Tabela 10 - Conversão de açúcares C6 através de catálise homogênea.....	34
Tabela 11 - Comparação entre as principais tecnologias de produção do ácido levulínico	37
Tabela 12 - Processos downstream para o ácido levulínico	38
Tabela 13 - Produção do ácido levulínico por catálise ácida.....	39
Tabela 14 - Comparação entre diferentes tipos de substratos	40
Tabela 15 - Produção do ácido itacônico por fermentação biológica	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS MOLÉCULAS	6
2.1 ÁCIDO LEVULÍNICO.....	6
2.2 ÁCIDO ITACÔNICO.....	8
3 METODOLOGIA.....	11
3.1 IDENTIFICAÇÃO DOS ATORES.....	11
3.2 SELEÇÃO DOS ATORES.....	14
3.3 SELEÇÃO DE ARTIGOS.....	17
3.4 DIMENSÕES ESTUDADAS.....	18
4 MATÉRIAS-PRIMAS E PRÉ-TRATAMENTO.....	19
4.1 TIPOS DE MATÉRIAS-PRIMAS.....	19
4.2 TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO.....	23
5 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO.....	28
5.1 ÁCIDO LEVULÍNICO.....	28
5.2 ÁCIDO ITACÔNICO.....	39
6 MERCADOS E APLICAÇÕES.....	47
6.1 MERCADOS E APLICAÇÕES.....	47
6.1.1 ÁCIDO LEVULÍNICO.....	47
6.1.2 ÁCIDO ITACÔNICO.....	52
6.2 PRINCIPAIS ATORES.....	57
6.2.1 ÁCIDO LEVULÍNICO.....	58
6.2.2 ÁCIDO ITACÔNICO.....	64
6.3 DISCUSSÃO DOS ATORES.....	67
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1 INTRODUÇÃO

A evolução da indústria química, na segunda metade do século XIX, esteve intimamente relacionada à introdução de matérias primas fósseis como base para sínteses. As matérias-primas de origem fóssil, sob a forma de óleo e gás, são de longe os mais importantes insumos da indústria química, representando mais de 90% (MECKING, 2004). Porém, diversos fatores têm impulsionado uma transição para maior utilização de matérias-primas de base renovável.

Com uma projeção de que a população mundial alcance mais de 10,5 bilhões de pessoas em 2050, haverá forte aumento da demanda por energia, alimentos, químicos, produtos e serviços em geral (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014). Este cenário, combinado ao aumento das preocupações ambientais, a busca por uma menor dependência de recursos fósseis tem pressionado a indústria química a buscar soluções que atendam a essas questões.

A indústria tem sentido a necessidade de modificar a sua produção a fim de se tornar mais “verde” (HATTI-KAUL et al., 2007). A preocupação com a redução das fontes fósseis, não está relacionada só a preocupação com o meio ambiente, mas também a crises econômicas e a forte volatilidade dos preços das matérias-primas de origem fóssil. Esses fatores despertaram na indústria o interesse por fontes alternativas, levando a busca de soluções que substituam os derivados de petróleo.

Nos últimos anos, todos os fatores anteriormente citados fizeram aumentar o interesse pela chamada *Bioeconomia*, conceito ainda em construção. A União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2012) a define como o uso de biomassa para produção de alimentos, ração animal, produtos e energia, independente das tecnologias de processamento empregadas. Os principais objetivos e impulsionadores da bioeconomia na Europa são a sustentabilidade ambiental, as mudanças climáticas e a redução da dependência de recursos fósseis. Uma das definições norte americanas, elaborada pelo governo e publicada no documento *National Bioeconomy Blueprint* em 2012, aborda a substituição dos recursos fósseis por matérias-primas renováveis e a utilização da biotecnologia em processos de manufatura, independente da matéria-prima usada (WHITE HOUSE, 2012). O Brasil, apesar de não ter uma definição oficial do governo, tem uma proposta feita pela

Confederação Nacional da Indústria (CNI) (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, ano), que destaca a importância da biotecnologia em diferentes setores, que vão desde o campo até a saúde (PARISI; RONZON, 2016).

O aumento do interesse pela indústria de matérias-primas renováveis traz consigo novos produtos ou novos meios para obtenção de produtos que já existem a partir do petróleo. Neste sentido, surge a possibilidade de classificar esses produtos em duas categorias, *drop-in* e não *drop-in*.

Químicos *drop-in* são considerados substitutos perfeitos aos de base fóssil do ponto de vista de toda a cadeia *downstream* de forma que se adaptam a cadeia produtiva e a infraestrutura existente; Já os químicos não-*drop-in* são produtos que exigem para sua difusão o desenvolvimento de novas aplicações, envolvendo complementadores¹ *downstream* na cadeia produtiva, adaptação e/ou construção de ativos complementares (OROSKI; ALVES; BOMTEMPO, 2014). Cada um dos tipos de produtos apresenta suas vantagens e desvantagens em relação ao outro tipo, conforme indicado na tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre os produtos drop-in e não-drop-in (BOMTEMPO; ALVES; OROSKI, 2016)

	Oportunidades/vantagens	Ameaças/desvantagens
<i>Drop-in</i>	Adoção mais rápida Ativos complementares existentes Ancoragem em cadeias de valor/produção existentes Atores da química/petroquímica	Preço baixo do petróleo Não adicionam funcionalidades comparativas aos petroquímicos Perda do prêmio sobre os preços Dependente de mercados e aplicações já estabelecidas Competição com produtos de base fóssil: escalas maiores Baixa eficiência na utilização da biomassa
<i>Não-Drop-in</i>	Novos mercados ou mercados existentes (substituição) Nichos ou mercados mais amplos Diferenciação: novas funcionalidades Menor exposição ao preço do petróleo Prêmio no preço de venda Não estão “presos” à lógica da escala	Riscos na adoção Desenvolvimento lento de aplicações Estruturação de novas cadeias de valor Forte dependência do sucesso de novos atores e aderência de incumbentes

¹ Complementadores: São agentes que estão inseridos na cadeia produtiva de um produto, porém não o produzem, mas que aportam competências e recursos relevantes (OROSKI; ALVES; BOMTEMPO, 2014).

Entre os químicos não *drop-in* estão as moléculas chamadas de *building blocks*² que servem como ponto de partida, ou seja, a partir dessas moléculas pode-se obter uma série de químicos derivados. Assim, a partir dos *building blocks* podem ser obtidos outros químicos, fazendo dessas moléculas uma oportunidade relevante à estruturação da indústria de químicos a partir de matérias-primas renováveis.

O departamento de energia dos Estados Unidos (DOE³) publicou um relatório (WERPY; PETERSEN, 2004), onde identificou trinta principais substâncias químicas vistas como promissoras no processo de desenvolvimento da indústria de matérias-primas renováveis. Seis anos após a publicação do relatório do DOE, foi publicado um *review* crítico (BOZELL; PETERSEN, 2010) por dois dos autores do primeiro relatório. Nesta publicação os autores revisitam as trinta moléculas e discutem quais entre elas ainda poderiam ser consideradas promissoras. A tabela 2 descreve quais os critérios adotados pelos autores para revisão da lista original.

Tabela 2 - Critérios para revisão da lista das oportunidades dos produtos de base renovável (BOZELL; PETERSEN, 2010)

Critério	Justificativa
1. O composto ou a tecnologia obteve significativa atenção na literatura	Um alto nível de relato de pesquisa indica que a oportunidade tem importância para o desenvolvimento de biorrefinarias.
2. O composto ilustra uma tecnologia aplicável a vários produtos.	Assim como na indústria petroquímica, a maioria das tecnologias podem ser adaptadas a produção de diferentes estruturas.
3. A tecnologia promove substitutos diretos a produtos petroquímicos já existentes.	Produtos reconhecidos pela indústria química promovem uma valiosa interface com a infraestrutura existente e a utilidade.
4. A tecnologia é aplicável a produtos de grande volume.	Os processos de conversão que conduzem produtos de alto volume ou uma alta equivalência funcional em segmentos industriais chave terão um impacto particular.
5. O composto apresenta um forte potencial como plataforma.	Compostos que servem de ponto de partida à produção de derivados oferecem uma importante flexibilidade à biorrefinaria.

²*Building blocks*: São moléculas as quais podem ser convertidas em diversos químicos secundários e intermediários, e estes por sua vez apresentam uma vasta gama de aplicações *downstream* (etapas à jusante (BIO-TIC, 2014).

³ Sigla em inglês para United States Department of Energy

6. <i>Scale-up</i> para escala piloto, demo ou comercial em andamento	A disponibilidade dos produtos de base renovável é garantida após o aumento de escala.
7. O composto renovável é um produto comercial já existente, preparado a níveis de intermediário ou <i>commodity</i>	Pesquisas permitem a melhora da produção ou novos usos a químicos renováveis já existentes, melhorando a sua utilidade
8. O composto pode servir como um <i>building block</i> primário à biorrefinaria	Uma refinaria é construída a partir de um pequeno número de <i>building blocks</i> (BTX, olefinas, metano e CO). Assim compostos de base renovável que possam servir a uma rota análoga na biorrefinaria serão de grande importância
9. A produção comercial do composto a partir de carbono renovável está bem estabelecida	A potencial utilidade dada ao composto é melhorada se seu processo de manufatura já estiver reconhecido dentro da indústria

A partir dessas duas listas, este trabalho selecionou duas moléculas, o ácido levulínico (presente na primeira e na segunda lista, por atender bem aos itens: 1,2,3,5,6,8 da tabela 2) e o ácido itacônico (presente somente na primeira lista). Apesar de não estar nas duas listas, o ácido itacônico é considerado um químico promissor, devido a um grande investimento no desenvolvimento de sua produção feito principalmente pela empresa Itaconix. São duas moléculas não *drop in* e que podem gerar uma intensa gama de derivados. A exploração dessas moléculas por esse trabalho se justifica pelo crescente interesse por químicos intermediários não *drop in* que podem gerar oportunidades em termos de novos produtos, mercados e aplicações.

Vale ressaltar que o desenvolvimento de tecnologias e mercados para os químicos renováveis envolve a superação de muitos desafios que não apenas tecnológicos. A estruturação dessas oportunidades exige um intenso processo de inovação e experimentação, o que gera uma série de incertezas para os atores envolvidos.

Neste contexto, algumas perguntas podem ser elaboradas: Quais são as opções disponíveis em desenvolvimento tecnológico para que seja possível alcançar a produção em escala comercial desses químicos de forma competitiva? Quais são as matérias-primas envolvidas para o desenvolvimento desses químicos? Qual

estágio de desenvolvimento encontram-se essas tecnologias? Como estão sendo estruturados os projetos relacionados a elas?

Uma pergunta central pode sintetizar as perguntas anteriormente citadas: Quais são os maiores desafios para o desenvolvimento de intermediários químicos de base renovável não *drop in*, especificamente o ácido levulínico e o ácido itacônico, e em que estágio se encontram esses desenvolvimentos?

Com isso, o objetivo principal deste trabalho é explorar o desenvolvimento dos ácidos levulínico e itacônico, químicos de base renovável em uma indústria em estruturação, a partir da compreensão do processo de desenvolvimento de tecnologias e mercados. Espera-se, portanto, a partir da exploração desses dois casos, obter uma maior compreensão do processo de desenvolvimento de químicos de base renovável.

Este trabalho está estruturado em sete capítulos, sendo o primeiro a introdução. O segundo capítulo apresenta uma visão das moléculas de interesse de estudo e suas principais aplicações. O terceiro capítulo apresenta a metodologia empregada. O quarto capítulo explora as características dos tipos de matérias-primas e pré-tratamentos utilizados. O quinto e sexto capítulos exploram as tecnologias de produção e os mercados e aplicações, respectivamente para os ácidos levulínico e itacônico. O sétimo e último capítulo apresenta as considerações finais deste estudo.

2 Características Gerais das Moléculas

Este capítulo apresenta, primeiramente, as características gerais do ácido levulínico e do ácido itacônico, além de um panorama histórico de cada químico de interesse. Em seguida, discute algumas de suas principais aplicações a fim de realçar a importância de cada uma das moléculas e seus diversos campos de aplicação.

2.1. Ácido Levulínico

O ácido levulínico ou 4-oxopentanóico (figura 1), tem um massa molar de 116,1g/mol, é sólido à temperatura ambiente com ponto de fusão de 38°C, apresenta um alto ponto de ebulição (247°C), é solúvel em água com $pK_a = 4,59$ (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014).

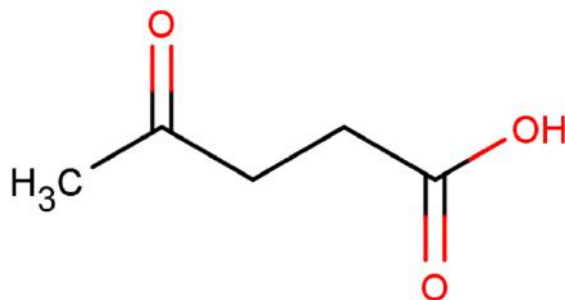


Figura 1 - Ácido Levulínico

A descoberta do ácido levulínico é creditada aos cientistas Malaguitti em 1836 e Mulder em 1840, os quais isolaram a referida molécula como um óleo viscoso após o aquecimento de sacarose com ácido sulfúrico e a remoção do material húmico. Em 1929 foi publicado um procedimento de síntese, usando sacarose ou amido como matéria-prima e HCl como catalisador (MASCAL; DUTTA, 2014a).

A presença de um grupo cetona e um ácido carboxílico faz com o que a molécula seja altamente reativa, proporcionando um grande número de potenciais derivados. Na maioria dos casos, ocorre a substituição de apenas um dos grupos funcionais, gerando como principais derivados, ésteres, amidas, cetonas, álcoois e éteres. A figura 2 mostra alguns dos principais produtos derivados. Durante a produção do ácido levulínico, pode-se utilizar métodos de extração reativa para produzir ésteres derivados, sendo estes produtos facilmente separados do meio reacional e podem ser utilizados como aromatizantes e fragrâncias (RACKEMANN, 2014). Outra aplicação aos ésteres derivados está ligada principalmente a combustíveis, sendo aditivos com

funções de oxigenação, diversos ésteres foram testados como aditivos para diesel e biodiesel não só como oxigenantes, mas em alguns casos para aumentar as propriedades *cold-flow*⁴ do combustível (CHRISTENSEN et al., 2011; WINDOM et al., 2011). Os cetais levulínicos, são produtos plataforma que podem ser considerados os mais vantajosos dos produtos gerados a partir do ácido levulínico, pois apresentam ampla solubilidade, funcionalidade e excepcional estabilidade térmica e hidrolítica, os quais são características desejadas a criação de polímeros.

A molécula orgânica trata nesta seção também pode ser condensada com álcoois aromáticos para produção de ácidos difenólicos que podem ser utilizados na produção de polímeros, lubrificantes, tintas e na substituição do bisfenol A. O ácido levulínico pode ser facilmente halogenado para formar haletos orgânicos como o ácido 5-bromo-levulínico que é utilizado como precursor do ácido δ -amino-levulínico, sendo utilizados na produção de fármacos e herbicidas (RACKEMANN, 2014).

O γ -valoractama (GVL), por exemplo, é um éster cíclico, apresenta diversas aplicações, por exemplo, sendo um solvente verde e precursor de diversos polímeros, químicos e biocombustíveis (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013), podendo ser misturado a combustíveis fósseis para uma queima mais limpa e apresenta uma energia de combustão semelhante ao do etanol (35MJ.L⁻¹). A combinação do GVL com gasolina, por exemplo, melhora as propriedades de combustão do combustível devido ao seu baixa pressão de vapor. A mistura de 90%(v/v) de gasolina com 10%(v/v) de GVL ou etanol, apresentam números de octanagem similares (DE; SAHA; LUQUE, 2015). Um outro derivado que também pode ser aditivo de combustíveis é o 2-metiltetrahydrofurano (MeTHF), que pode ser misturado com gasolina a fim de melhorar a performance do veículo e diminuir a emissão de poluentes.

Uma amina redutiva do ácido levulínico com amina primária gera o 5-metil-2-pirrolidonas (MPDs), o qual é um versátil solvente com aplicações industriais (MASCAL; DUTTA, 2014b).

⁴ *Cold-flow*: Temperatura mínima de operação do combustível. Este é comumente caracterizado pelo ponto de névoa, que é dado pela temperatura a qual é possível observar a formação dos primeiros cristais com o combustível resfriado. Esta é a medida mais conservadora das propriedades *cold-flow* (COLD FLOW IMPACTS) COLOCAR ANO

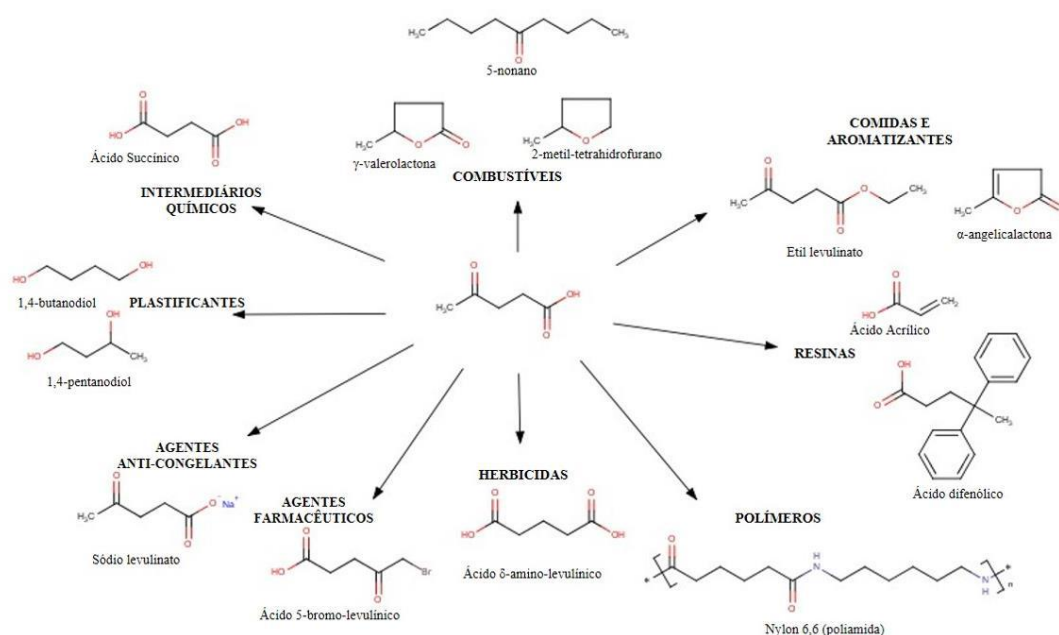


Figura 2 - Derivados do ácido levulínico (RACKEMANN, 2014)

2.2 Ácido Itacônico

O ácido itacônico (figura 3) ou ácido metileno succínico (ácido 2-metilidenabutanodiico) apresenta uma insaturação na posição α, β tornando-o um excelente precursor para transformações químicas. Ele possui massa molar de 130,1g/mol, e, por ser um ácido dicarboxílico, apresenta três estados diferentes de protonação com valores de pK_a 3,83 e 5,55(KLEMENT; BÜCHS, 2013). Sólido em temperatura ambiente (ponto de fusão 162-164°C), formando cristais brancos que apresentam uma solubilidade de 80,2g/L em água (a 20°C), também apresenta boa solubilidade em diversos álcoois como metanol, etanol e 2-propanol(KLEMENT; BÜCHS, 2013).

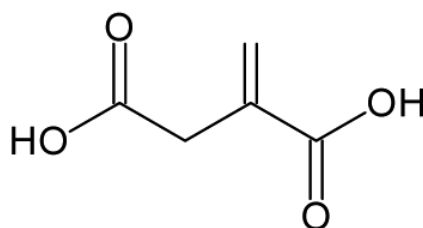


Figura 3 - Ácido Itacônico

O ácido itacônico foi sintetizado pela primeira vez em 1837 por uma descarboxilação térmica do ácido cítrico (KLEMENT; BÜCHS, 2013). Em 1932, foi publicada pela primeira vez a sua síntese através de uma rota biológica (KONOSHITA, 1932) utilizando *Aspergillus itaenicus*. Em 1939 foi identificada outra espécie de fungo que apresentava um alto rendimento de produção, o *Aspergillus terreus* (STEIGER et al., 2013).

Alguns dos exemplos de aplicações para o ácido itacônico são: na síntese de resinas como poliésteres e plásticos, superabsorvente, detergente livre de fosfato (SAHA, 2016); preparação de compostos com atividade biológica nas áreas de agricultura, farmácia e medicina (OKABE et al., 2009). A figura 4 apresenta alguns dos seus derivados. Os ésteres polimerizados derivados do ácido itacônico podem ser usados como plásticos, adesivos, elastômeros, revestimentos e também podem ser utilizados como co-monômeros na poliacrilonitrila e como copolímeros de estireno-butadieno (SAHA, 2016). A estrutura da molécula com uma ligação dupla α,β -insaturada permite novas composições de poliéster que não são possíveis através dos *building blocks* derivados do petróleo (ROBERT; FRIEBEL, 2016). Pode ainda ser utilizado na síntese do 3-metiltetrahidrofurano, um potencial biocombustível (SAHA, 2016). Nos últimos anos, o ácido itacônico vem sendo estudado visando a substituição de ácido acrílico e ácido metacrílico, pois há uma semelhança de estrutura entre os mesmos, constituindo uma alternativa de monômeros e comonômeros para os poli(meta)acrilatos (ROBERT; FRIEBEL, 2016).

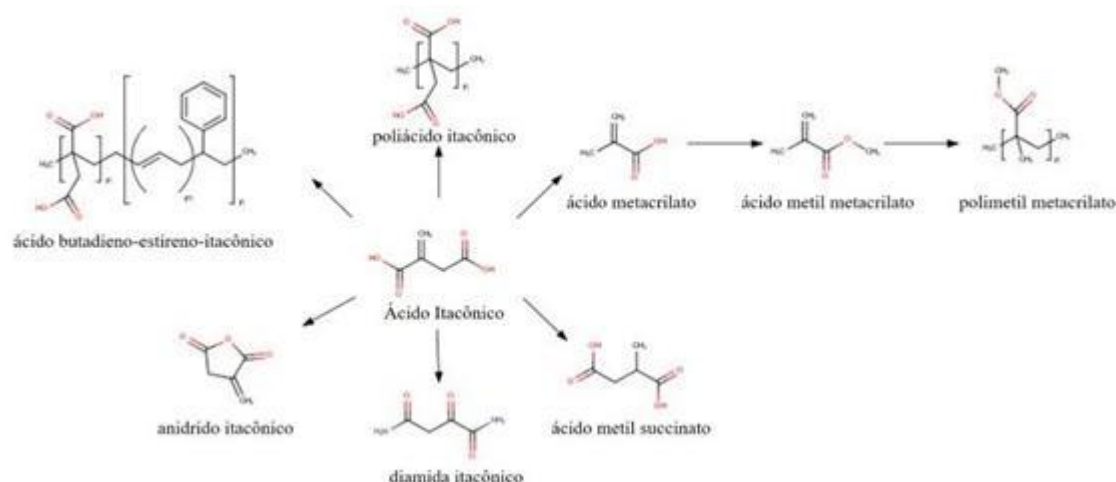


Figura 4- Derivados do ácido itacônico

Nesta seção foram apresentados vários derivados dos ácidos levulínico e do ácido itacônico, corroborando a necessidade do desenvolvimento de tecnologias de produção dessas moléculas que sejam competitivas em custo de maneira a contribuir para que as mesmas tenham a sua demanda aumentada. No capítulo seguinte será apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento deste estudo, e nos capítulos seguintes serão explorados tanto aspectos tecnológicos como mercadológicos a fim de evidenciar o desenvolvimento dessas oportunidades.

3 Metodologia

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia de estudo escolhida para selecionar as principais empresas com projetos em andamento para o desenvolvimento do ácido levulínico e ácido itacônico, abordando as fontes de dados utilizadas, estratégias de busca e seleção, assim como variáveis tecnológicas e mercadológicas para a análise da evolução da indústria em questão.

A escolha dos ácidos levulínico e itacônico se deve ao fato de que se tem percebido um aumento no interesse pelo desenvolvimento de químicos intermediários *não drop in* que podem gerar várias oportunidades em termos de produtos e aplicações para diversos mercados. Entre estas moléculas foram escolhidos o ácido levulínico e itacônico pelo aumento da atenção na literatura e pelos projetos de desenvolvimento desses químicos, conforme mencionado na introdução deste trabalho.

3.1 Identificação dos Atores

A metodologia para a identificação e seleção dos atores se baseou inicialmente em uma busca preliminar realizada nos sites *Biofuels Digest*⁵ e *Green Chemicals Blog*⁶, sendo estes de grande relevância no contexto da Bioeconomia. Em ambos foram feitas duas pesquisas distintas: na primeira o termo utilizado foi “*levulinic acid*” (ácido levulínico, em inglês) e na segunda, o termo “*itaconic acid*” (ácido itacônico, em inglês). Assim, foram levantadas as notícias que citavam os dois ácidos de forma a possibilitar a elaboração de uma lista de empresas envolvidas no desenvolvimento e obtenção dessas moléculas.

Esta seleção preliminar consistiu em identificar nas notícias, artigos e relatórios as principais empresas atuantes e destacar apenas aquelas ligadas diretamente à produção ou ao desenvolvimento tecnológico. Na tabela 3 estão todas as empresas identificadas na busca. Foram encontradas 7 empresas para o ácido levulínico e 22 para o ácido itacônico. As figuras 5 e 6 mostram para cada ácido onde estão

⁵ <http://www.biofuelsdigest.com/>

⁶ <https://greenchemicalsblog.com/>

localizadas as empresas. Enquanto no ácido levulínico a maioria dos atores encontra-se nos Estados Unidos, no ácido itacônico a China é o país com maior quantitativo.

Tabela 3 – Lista de empresas identificadas

Ácido Levulínico	Localização	Ácido Itacônico	Localização
Biofine Technology LCC	EUA	Alpha Chemika	ÍNDIA
Bio-on	ITÁLIA	Amtech Industry Company LTD	ÍNDIA
GF Biochemicals	ITÁLIA	Chengdu Jinkai Biology Engineering	CHINA
GlucanBio	EUA	Citrus(Qingdao) Food Additives	CHINA
Langfang Hawk Technology & Development	CHINA	DSM Netherlands	HOLANDA
MB	USA	Enjoyrong Biochemical Co. LTD	CHINA
Técnicas Reunidas	ESPANHA	Fuso Chemical	JAPÃO
		Itaconix	INGLATERRA
		Jinan Huaming Biochemistry Co. LTD	CHINA
		Jiangsu High Hope International Group Corp.	CHINA
		Kaison Biochemical Co. LTD	CHINA
		Leader Industry Co. LTD	HONG KONG
		Loba Chemie	ÍNDIA
		Lucite International Group LTD	CHINA
		Qingdao Abel Technology Co. LTD	CHINA
		Ronas Chemicals Ind. Co. LTD	CHINA

Continuação tabela 3

	Shandong Shunda	CHINA
	Shandong Zhongshun Science & Technology Development Co. LTD	CHINA
	Shandong Kaison Biochemical	CHINA
	Taiyuan Palort Chemical	CHINA
	Tokyo Chemical Industry Co. LTD	JAPÃO
	Zhejiang Guoguang Biochemistry Co. LTD	CHINA

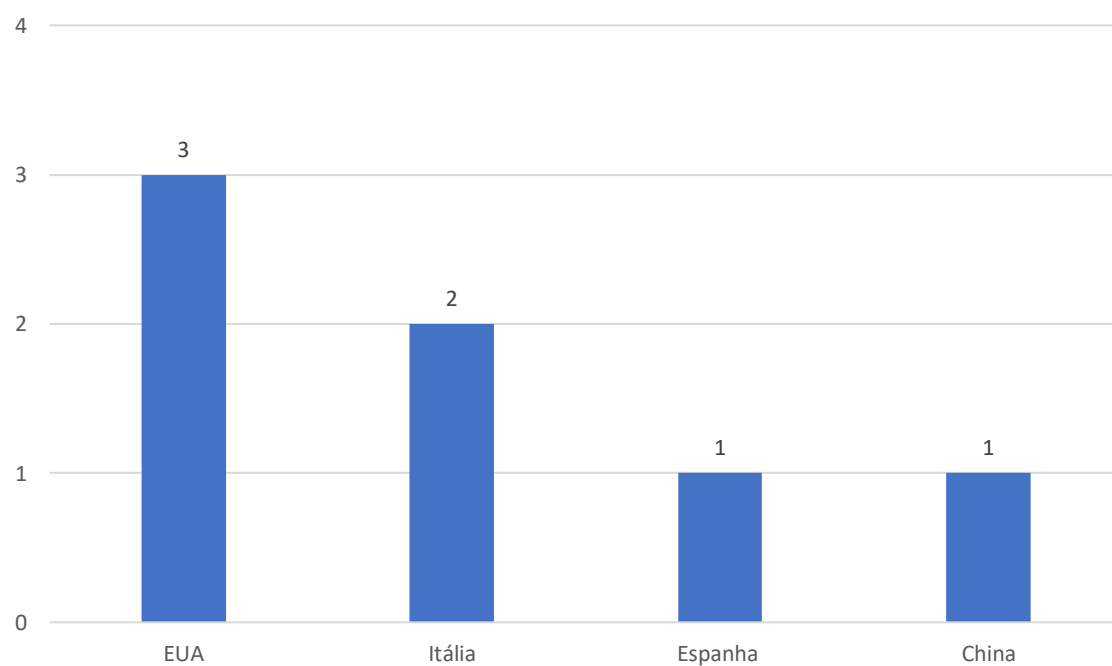


Figura 5 - Número de empresas produtoras de ácido levulínico por país.

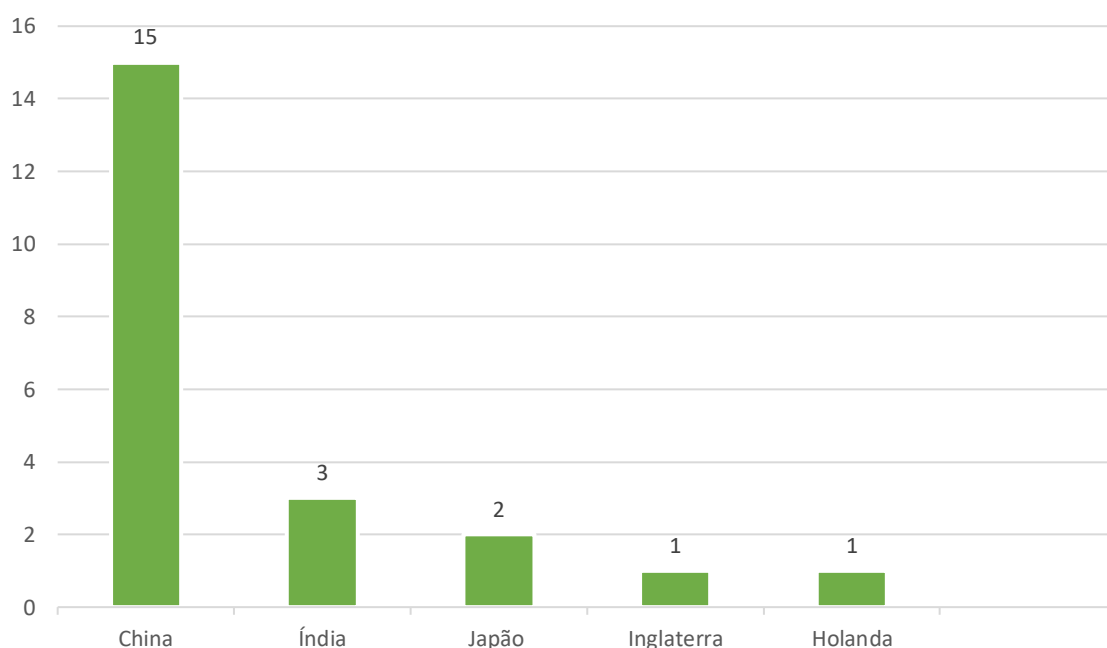


Figura 6 - Número de empresas produtoras de ácido itacônico por país.

3.2 Seleção dos Atores

Os critérios utilizados para selecionar as empresas do estudo foram: estágio de desenvolvimento tecnológico e o nível das informações disponível para análise.

O estágio de maturidade tecnológica pode ser dividido em quatro graus: escala de bancada, escala piloto, escala de demonstração e escala comercial. Em relação ao estágio de desenvolvimento tecnológico foram consideradas as empresas e tecnologias que estão no mínimo na fase piloto de desenvolvimento, pois acredita-se que a partir deste estágio informações relacionadas à estruturação do negócio possam ser acessadas.

O nível de informações disponíveis para análise considerado seguiu os seguintes critérios: disponibilidade de informações mínimas sobre a tecnologia, projeto e empresa, além de sua atualização. Foram encontradas várias empresas que não possuem *websites* ou que o mesmo se apresenta somente em mandarim, o que dificulta o acesso a informações para a análise. Por exemplo, das 22 empresas do ácido itacônico, 15 são chinesas.

No caso do ácido levulínico através do site *Biofuels Digest* foi possível encontrar uma reportagem⁷ sobre a empresa *GF Biochemicals*, onde esta reconhece os seus competidores. A partir desta lista pode-se partir para uma investigação mais detalhada sobre cada empresa. Nem todas as empresas passaram para etapa de análise, sendo apresentado na tabela 4 o motivo de descarte.

Tabela 4 - Empresas ligadas ao ácido levulínico descartadas

Empresa	Justificativa
Tecnicas Reunidas	Empresa petroquímica, ao se pesquisar o termo “levulinic acid” no site não se encontrou nenhuma correspondência. Assim não foi possível obter-se qualquer informação sobre o seu desenvolvimento e a sua produção
GlucanBio	Não foi possível obter informações suficientes sobre o seu desenvolvimento e a sua produção
MB	Ainda está em escala laboratorial
Bio-on	Ainda está em escala laboratorial

Em relação ao ácido itacônico, utilizou-se o mesmo método de levantamento de dados aplicado no caso do ácido levulínico. Porém, este não foi suficiente para obtenção de empresas produtoras, assim foi feita uma investigação no mecanismos de busca Google⁸ com o termo “*list of companies that produces itaconic acid*” (lista de companhias que produzem ácido itacônico). Assim, o terceiro resultado foi o *company-list*⁹, onde neste foi possível obter uma lista de empresas que produzem o ácido de interesse. Outra fonte de grande relevância foi o relatório do Weastra, S.R.O (2011). Partindo-se dos dados obtidos foi possível partir para uma investigação mais detalhada sobre cada empresa. Nem todas as empresas encontradas e listadas na tabela 3 passaram para etapa de análise, a tabela 5 apresenta o motivo de descarte.

⁷ <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/05/17/levulinic-acid-as-a-new-platform-for-green-chemistry-the-digests-multi-slide-guide-to-gf-biochemicals/5/> Acessado em 20/04/2017

⁸ <https://www.google.com/>

⁹ http://www.company-list.org/products/itaconic_acid.html

Tabela 5 - Lista de empresas produtoras do ácido itacônico excluídas da análise

EMPRESA	JUSTIFICATIVA
ALPHA CHEMIKA	Em 2011 ela tinha capacidade de produzir 8000 ton. de ácido itacônico, através de manufatura (WEASTRA, 2011). Não foi possível confirmar se ela ainda produz o ácido nessas condições.
AMTECH INDUSTRY COMPANY LTD	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
CHENGDU JINKAI BIOLOGY ENGINEERING CO., LTD.	Não foram encontradas informações suficientes
CITRUS (QINGDAO) FOOD ADDITIVES	Holding da QINGDAO, não foram encontradas evidências suficientes de que a empresa produz ácido itacônico.
DSM NETHERLANDS	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
ENJOYRONG BIOCHEMICAL CO. LTD	Não apresenta site, assim não foi possível obter informações confiáveis.
FUSO CHEMICAL	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
JIANGSU HIGH HOPE INTERNACIONAL GROUP CORPORATION	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
JINAN HUAMING BIOCHEMISTRY	Não foram encontradas informações suficientes
KAISON BIOCHEMICAL CO. LTD	A empresa não produz ácido itacônico desde 2006 (WEASTRA, 2011) e não foram encontradas evidências de que ela retomou esta produção.
LEADER INDUSTRY CO. LTD	Não foi possível obter informações sobre a empresa.
LOBA CHEMIE	Produção para atender demandas de laboratórios externos.
LUCITE INTERNATIONAL GROUP LTD	A empresa não produz ácido itacônico
QINGDAO ABEL TECHNOLOGY CO. LTD.	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
RONAS CHEMICALS IND. CO., LTD.	Não foram encontradas informações suficientes
SHANDONG KASON BIOCHEMICAL	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
SHANDONG SHUNDA	Não foram encontradas evidências suficientes de produção do ácido itacônico.
SHANDONG ZHONGSHUN SCIENCE & TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO. LTD	Não apresenta site, assim não foi possível obter informações confiáveis.
SUZHOU CHUANGYUAN CHEMICAL CO.,LTD	Site da empresa apresenta duas opções de idioma mandarim ou inglês, a parte em inglês não estava funcionando, assim não foi possível obter informações sobre a empresa.
TAIYUAN PALORT CHEMICAL	Não apresenta site, assim não foi possível obter informações confiáveis sobre ela.
TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD	Produção para atender demandas de laboratórios externos.

A partir das empresas selecionadas foi realizado um monitoramento sistemático em mídias especializadas e artigos científicos, de modo a: cruzar informações, verificar a atual situação das empresas destacadas, assim como o possível envolvimento de outras empresas parceiras e, com isso, gerar o escopo do trabalho, permitindo a análise do estágio de desenvolvimento das moléculas estudadas.

Vale ressaltar novamente que só foram considerados os atores cuja maturidade tecnológica esteja minimamente na escala piloto, desconsiderando empresas cujo estágio de desenvolvimento esteja em um estágio muito inicial (escala de bancada).

3.3. Seleção de Artigos

A realização do trabalho, principalmente o capítulo sobre as tecnologias de conversão, foi conduzida pela exploração de artigos científicos. Esses artigos foram obtidos em buscas na base de periódicos *Web of Science*. Entre os diversos artigos utilizados para a exploração das tecnologias de produção dos ácidos levulínico e itacônico podem ser destacados os artigos na tabela 6 como fontes principais deste estudo.

Tabela 6 - Lista dos principais artigos utilizados no trabalho

Título	Ano
Ácido Levulínico	
Catalytic dry reforming for biomass-based fuels processing: Progress and future perspectives	2016
Levulinic acid biorefineries: New challenges for efficient utilization of biomass	2016
Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications	2015
Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels.	2015
Bio(chemo)technological strategies for biomass conversion into bioethanol and key carboxylic acids	2014
Chemical-catalytic approaches to the production of furfurals and levulinates from biomass	2014

Ácido Itacônico	
Downstream process development in biotechnological itaconic acid manufacturing	2017
Itaconic acid – a versatile building block for renewable polyesters with enhanced functionality	2016
Direct fungal fermentation of lignocellulosic biomass into itaconic, fumaric, and malic acids: current and future prospects	2015
Biochemistry of microbial itaconic acid production	2013
Itaconic acid – A biotechnological process in change	2013
Determination of market potential for selected platform chemicals	2011
Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in <i>Aspergillus terreus</i>	2009

3.4. Dimensões estudadas

A exploração dos atores envolvidos em projetos de desenvolvimento do ácido levulínico e do ácido itacônico se deu através da exploração das dimensões matéria-prima, tecnologia e mercado/aplicações. Para isso, foram identificadas informações como: tipo de matéria-prima, tipo de pré-tratamento, tecnologia de conversão, escala e localização das plantas, principais mercados e aplicações e principais parcerias.

4 Matérias-primas e Pré-tratamento

O objetivo deste capítulo é explorar diferentes características da dimensão matéria-prima como fatores importantes para a estruturação das oportunidades tecnológicas que visam a obtenção do ácido levulínico e do ácido itacônico. Serão discutidos os tipos de matérias-primas, assim como, os diferentes tipos de pré-tratamento.

4.1. Tipos de Matérias-primas

Na formação da bioeconomia os desafios e as oportunidades situam-se em quatro dimensões-chave, onde uma dessas refere-se a matérias-primas. A adoção de um tipo de matéria-prima deve ser vista como um elemento que exerce uma influência importante na estrutura da indústria. Por isso, a transição de um tipo para outro é um tema central na história da indústria química. Existem autores que defendem a tese de que a disponibilidade de matéria-prima, e não tecnologia ou mercado, tem sido o direcionador chave da indústria (BOMTEMPO, 2012).

As fontes renováveis ainda precisam superar alguns desafios até conseguirem substituir o petróleo como matéria-prima. Estes desafios são referentes a disponibilidade que ainda deve ser melhor desenvolvida; adaptação das tecnologias da indústria para processamento de uma matriz sólida (atualmente a indústria está adaptada ao processamento de fluidos, que demandam um processo mais fácil quando comparados com os sólidos); organização da cadeia de produção a fim de facilitar a criação de cadeias de suprimento e logística, sazonalidade e a influência dos ciclos climáticos, em grande escala (BOMTEMPO, 2012).

Os fatores relacionados acima geram incertezas podendo levar a revisão de conceitos de escala e eficiência operacional, destacando-se que a interrupção da atividade industrial por conta da entressafra é uma restrição importante para a concepção atual de indústria intensiva em capital. A competição com outros usos de algumas das matérias-primas renováveis cria dificuldades adicionais tanto econômicas quanto éticas no caso dos alimentos (BOMTEMPO, 2012).

A biomassa foi apontada como uma das fontes mais promissoras (HUBER; SARA; CORMA, 2006; ZHOU et al., 2008) à substituição do petróleo como matéria-prima, com isso qualquer material de origem orgânica que tenha possibilidade de utilização e/ou conversão em um espectro de produtos é considerado biomassa. Existem diversos tipos de biomassa como por exemplo, milho, cana-de-açúcar, resíduos de colheita (bagaço da cana-de-açúcar, farinha de milho, capim entre outras). Sendo dentre estas a mais estudada, visando a utilização industrial, a biomassa lignocelulósica que consiste, mas não é limitada, a resíduos agroindustriais (provenientes do processamento da cana-de-açúcar, milho, arroz...), incluindo resíduos sólidos provenientes de celulose ou papel, subprodutos da indústria florestal, entre outros.

Com o crescente interesse no uso de matérias-primas renováveis, muito tem-se discutido sobre a competição entre a produção de alimentos e a sua destinação para a produção de biocombustíveis e bioprodutos. O material lignocelulósico apresenta uma vantagem em relação aos outros tipos de biomassa, uma vez que é de origem vegetal e apresenta uma função estruturante, assim não compõe uma parte que possa ser diretamente aplicada ao consumo humano, com isso este material não influencia diretamente a produção mundial de alimentos (ISIKGOR; C. REMZI BECER, 2015), podendo ser considerada uma vantagem, pois a competição com outras aplicações da biomassa foi identificada anteriormente como um desafio. Entretanto, o uso de biomassa lignocelulósica à produção de biocombustíveis e outros bioprodutos compete com outras aplicações, como a sua destinação para ração animal (devido ao uso de resíduos agrícolas), produtos industriais (papel e produtos feitos de madeira), e o seu uso para a produção de energia através da queima do material (KARIMI; TAHERZADEH, 2016). Por exemplo, resíduos da indústria de papel e celulose, florestal e da produção de cana são utilizados para a cogeração de energia, o que tem reduzido os custos de produção nas plantas.

A função natural da lignocelulose é de proteger o organismo vegetal em relação a estresses mecânicos, ações de pragas e infecções (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014), evoluindo para um tipo de estrutura compacta. Esta característica faz com que a hidrólise de seus monômeros seja um limitante para o desenvolvimento dos processos que utilizam esta biomassa como matéria-prima, uma vez que a

modificação das propriedades de sua matriz, demandam procedimentos com alto custo energético e financeiro (SAHA, 2005). Assim, há um empenho dos pesquisadores em desenvolver processos que possam viabilizar economicamente a utilização da celulose como fonte de açúcar para transformações químicas ou biológicas. O desenvolvimento do pré-tratamento deste tipo de matéria-prima ainda é um grande desafio (ZHOU et al., 2011), mas que tem evoluído bastante. Por exemplo, já existem algumas aplicações como o pré-tratamento de resíduos de madeira para posterior conversão em químicos de interesse.

A principal componente da matéria lignocelulósica é a celulose, que é um polímero linear da D-glicose e suas unidades monoméricas são ligadas por ligações D-glicosídicas do tipo β -1,4. A celulose é o recurso renovável mais abundante encontrado na natureza (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014). Este material não é composto somente de celulose, esta representa somente uma fração de sua composição (35-50%). Ainda há mais dois principais componentes que são a hemicelulose (20-35%) e a lignina (10-25%). A variação da composição é dependente do tipo de biomassa (ISIKGOR; C. REMZI BECER, 2015).

Diferentemente da celulose, a hemicelulose não apresenta uma estrutura química homogênea e sim, uma estrutura aleatória, por exemplo, alguns tipos de madeira são compostos principalmente por xilanos, enquanto outros são compostos principalmente glucomanano (ISIKGOR; C. REMZI BECER, 2015). A celulose e a hemicelulose são compostas de carboidratos, principalmente de glicose e xilose, e estes podem ser obtidos após uma despolimerização (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011). Por fim, a lignina que é um polímero tridimensional composto por ramificações aleatórias de fenilpropanóicas (C9).

A variação da composição da biomassa traz benefícios e desvantagens quando se compara o seu uso com o do petróleo como matéria-prima. A vantagem é a possibilidade de se produzir em biorrefinarias¹⁰ uma maior gama de produtos, como alimentos, combustível e energia, quando comparada a uma refinaria tradicional. A desvantagem é que o número de etapas de processamento necessárias é

¹⁰ O Departamento de Energia Americano (DOE) define biorrefinaria como: Um conceito geral de uma planta de processamento onde a biomassa é extraída e convertida em diversos produtos, sendo esta operação similar à de uma refinaria de petróleo (SCHIEB et al., 2015).

relativamente maior (RENTIZELAS; TOLIS; TATSIPOULOS, 2009). A tabela 7 apresenta as variações das composições de diferentes tipos de biomassa. Este é um ponto relevante à estruturação da bioeconomia, uma vez que, diferentes tipos de biomassas apresentarão diferentes rendimentos para um mesmo processo. Assim o processo de escolha da biomassa deve levar em conta a composição da mesma. Além disto, outro fator importante é a disponibilidade local de modo a facilitar a criação de uma cadeia de suprimentos e logística eficiente.

Tabela 7 - Variação da composição entre diferentes tipos de biomassa (OLIVEIRA, 2014)

Fonte	Composição (%)				
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
Bagaço de cana	33-36	28-30	18-20	4-6	2-4,8
Palha de arroz	32-37	19-24	9-13	4-5	12-18
Sabugo de milho	34-36	16-24	15-19	2-6	2-4
Palha de milho	30-33	22-28	14-18	3-7	3-7
Palha de sorgo	34-36	25-26	25-26	-	-
Jornal impresso	40-55	25-40	18-30	-	-
Madeiras	~50%	~20	15-20	Até 10	Até 5

4.2 Tipos de Pré-Tratamento da Matéria-prima

Devido à estrutura da biomassa lignocelulósica, o seu pré-tratamento é necessário para separação de seus três componentes básicos (celulose, hemicelulose e lignina), tendo como principais objetivos a redução do tamanho de partícula, abertura física e separação da celulose e hemicelulose. Os processos de pré-tratamento podem ser classificados como mecânicos, químicos, termoquímicos e bioquímicos. Em muitos casos, há o emprego de mais de um tipo de pré-tratamento.

Os pré-tratamentos mecânicos ou físicos tem como objetivo aumentar a acessibilidade das enzimas ou agentes químicos à celulose por meio de mudanças na estrutura da biomassa como o aumento da área superficial, desfibrilação e em alguns casos podem chegar a redução do grau de polimerização e da cristalização, sem alterar sua composição química. Alguns exemplos deste tipo são: moagem de discos, moagem de bolas, micro-ondas e *freeze pretreatment*. A moagem de bolas, um dos principais tipos de pré-tratamento físico, consiste em um tambor rotatório preenchido com biomassa e várias esferas em um meio úmido ou seco. O cisalhamento gerado entre as esferas devido à rotação do tambor é responsável pela redução do tamanho das partículas e da cristalinidade, aumentando a sacarificação da celulose. As principais vantagens da moagem em moinho de bolas referem-se à uma considerável redução da cristalinidade da biomassa e a não formação de inibidores. Adicionalmente não existe necessidade de lavar o material pré-tratado, diferentemente de outros processos que geram efluentes que precisam ser tratados. Entretanto, este processo tem como principal desvantagem o alto consumo energético que torna, até agora, o processo inviável economicamente (MORO, 2015).

Os processos químicos compreendem hidrólises, tratamento com ácidos, solventes orgânicos entre outros, onde são utilizados produtos químicos para o fracionamento da biomassa (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011). O pré-tratamento ácido, promove a hidrólise da hemicelulose e outros polissacarídeos a estruturas mais simples, como xilose, manose, galactose, glicose, entre outras. Como a hemicelulose pode ser constituída por diferentes tipos de açúcares, a remoção da fração hemicelulósica torna a celulose mais acessível às enzimas da hidrólise o que, geralmente, resulta em elevados rendimentos de hidrólise para este pré-tratamento. O ácido sulfúrico é um dos mais utilizados neste tipo de tratamento químico devido a

sua alta eficiência, mas também o ácido nítrico, clorídrico, fosfórico são opções comumente utilizadas. O pré-tratamento ácido pode ser conduzido em duas condições diferentes. A primeira que utiliza ácido concentrado não é tão atrativa, uma vez que apresenta diversos problemas como formação de inibidores, toxicidade, corrosão e necessidade de equipamentos resistentes. O tratamento com ácido diluído, em geral com concentração de ácido entre 0,1 e 2% (m.v⁻¹), costuma ser mais efetivo por apresentar menor degradação de açúcares e com isso menor formação de inibidores. De uma forma geral, o pré-tratamento ácido apresenta alguns problemas, como formação de inibidores, corrosão dos equipamentos, alto custo de operação e manutenção. Além disto, também há necessidade de uma etapa adicional para neutralizar a biomassa ao final do pré- tratamento e eliminar os inibidores formados, sendo que esta etapa acrescenta custos ao processo e gera uma corrente de efluente líquida. A formação de inibidores da fermentação ocorre, principalmente, em casos de condições severas, como elevada acidez e alta temperatura. Os inibidores são formados a partir da degradação dos açúcares ou da lignina gerando produtos que podem ser classificados em três grupos: ácidos fracos, derivados de furano e compostos fenólicos. Quando isso ocorre, é preciso desintoxicar a biomassa a fim de reduzir a concentração de inibidores, para que não haja prejuízos à fermentação (MORO, 2015).

As técnicas de pré-tratamento físico-químico são: água quente líquida (LHW¹¹), explosão da fibra com amônia (AFEX¹²) e explosão a vapor. Um dos principais pré-tratamentos para materiais lignocelulósicos é a explosão a vapor. A biomassa na presença de água é pressurizada e aquecida durante alguns minutos e, logo em seguida, sofre uma rápida descompressão. Essa mudança brusca causa uma “explosão” que rompe as ligações do material reduzindo o tamanho das partículas e aumentando sua porosidade. A explosão a vapor é também chamada de auto-hidrólise devido a sua capacidade de hidrolisar a hemicelulose e produzir açúcares. A fração líquida formada ao final do processo é rica em açúcares da hemicelulose, enquanto que a fração sólida é rica em celulose e lignina. Dependendo das condições empregadas, a explosão a vapor pode formar inibidores como compostos fenólicos, furfural e HMF a partir da degradação de lignina, pentoses e hexoses,

¹¹ LDH do inglês *liquid hot water*

¹² AFEX do inglês *Ammonia fiber explosion*

respectivamente. O processo pode ocorrer sem a presença de catalisadores químicos que geralmente resulta em um rendimento de hidrólise baixo, menor que 65%. A presença de catalisadores como CO₂, SO₂ e H₂SO₄ pode melhorar a sacarificação da biomassa, entretanto pode haver produção de inibidores e a necessidade de uma etapa de neutralização após o tratamento. Tem como vantagens bons rendimentos de açúcares, não necessidade de moagem prévia da biomassa, baixo consumo energético e ausência de custos com tratamento de efluentes e apresenta como principal desvantagem a geração de inibidores da fermentação (MORO, 2015).

As tecnologias para o pré-tratamento biológico utilizam microrganismos, principalmente fungos, para solubilizar a lignina e removê-la da biomassa através da secreção de enzimas, sem necessidade de adição de produtos químicos ou altas temperaturas. A remoção da lignina torna a celulose mais acessível, favorecendo a etapa de hidrólise. Apesar de consumir pouca energia, o pré-tratamento biológico requer um tempo elevado para desconstrução da biomassa e apresenta custo elevado (MORO, 2015).

Em resumo, a tabela 8 apresenta a influência do pré-tratamento na estrutura lignocelulósica e a tabela 9 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos principais métodos.

Tabela 8- Influência na matriz lignocelulósica do pré-tratamento (GALLETTI; ANTONETTI, 2011)

	Moagem	Ácida	Alcalino	Líquidos Iônicos	Explosão a vapor	LHW	AFEX
Aumento da área de superfície	Alto	Alto	Alto	Alto/-	Alto	Alto	Alto
Descristalização da celulósica	Alto	-	Alto	Alto/-	-	Não determinado	Alto
Solubilização da hemicelulose	-	Alto	Baixo	Alto/Baixo	Alto	Alto	Baixo
Solubilização da lignina	-	Baixo	Alto	Alto/-	Baixo	Baixo	Baixo
Geração de inibidores	-	Alto	Baixo	-	Alto	Baixo	Baixo
Alteração na estrutura da lignina	-	Alto	Alto	Alto/-	Alto	Baixo	Alto

Tabela 9 - Vantagens e desvantagens das técnicas de pré-tratamento (GALLETTI; ANTONETTI, 2011)

	Vantagens	Desvantagens
Moagem	Reduz a cristalinidade da celulose e aumento da área superficial	Necessidade de combinação com outras técnicas e alto consumo de energia
Ácida	Aumento da digestibilidade do substrato e solubilização da hemicelulose	Formação de coprodutos de degradação, inibidores, corrosão de equipamentos e necessidade de recuperação do ácido
Alcalina	Hidrólise da lignina e hemicelulose, condições médias e aumento da digestibilidade do substrato	Longo tempo de reação, formação de sais e incorporação destes e consumo de base
Líquidos Iônicos	Baixa toxicidade e inflamabilidade e solubilização seletiva da biomassa	Alto custo da planta e dos líquidos iônicos e alta viscosidade
Explosão a vapor	Aumento da área superficial, aumento da digestibilidade do substrato, despolimerização da lignina e solubilização da hemicelulose	Necessidade de combinação com outras técnicas e alto consumo de energia e formação de inibidores
LHW	Melhora a digestibilidade do substrato, baixa formação de inibidores e baixo custo da planta	Alto consumo energético e de água
AFEX	Baixa formação de inibidores e aumento da área superficial	Alto custo da planta e da amônia.

A escolha de um pré-tratamento deve levar em consideração suas vantagens, limitações, demandas energéticas e custos de implementação. Não há uma tecnologia universal que seja adequada para todos os tipos de biomassa (MORONE; APTE; PANDEY, 2015). Devido à complexidade da matriz lignocelulósica mais de uma tecnologia pode ser necessária, a fim de aproveitar as vantagens de cada um e reduzir ou até mesmo eliminar as desvantagens de cada um (MORO, 2015), além disto, a integração desses procedimentos com as etapas subsequentes da produção é fundamental à redução dos custos no uso deste tipo de matéria-prima (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011).

Após a etapa de pré-tratamento, a biomassa lignocelulósica foi fracionada em celulose, hemicelulose e lignina, sendo necessária uma etapa de hidrólise. Esta etapa consiste na degradação das cadeias poliméricas da celulose em monômeros de glicose. Há dois principais tipos de hidrólise, a ácida e a enzimática. A ácida envolve

um catalisador ácido e sua conversão é rápida, sendo necessário um minucioso controle da reação com o objetivo de evitar a formação de produtos indesejáveis e inibidores do processo. Na hidrólise enzimática o catalisador é de origem biológica, os quais possuem ações altamente específicas, sendo necessário um controle específico do meio de reação (ARAÚJO et al., 2013).

Conforme explorado no capítulo, a matérias-prima é uma dimensão importante para a estruturação da indústria. A utilização da biomassa se apresenta como uma alternativa ao uso de fontes fósseis. Dentro dos diversos tipos de biomassa, a lignocelulósica é o tipo no qual se concentram os esforços para utilização industrial. Apesar disto, algumas empresas buscam a utilização direta do açúcar em seus processos, uma vez que as tecnologias de pré-tratamento ainda precisam de um maior desenvolvimento tecnológico.

5 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO

Após a quebra da matriz lignocelulósica da biomassa os açúcares ficam disponíveis à etapa de conversão que pode ser feita através das rotas química ou biotecnológica. Neste capítulo serão discutidos os processos de conversão do ácido levulínico e do ácido itacônico, destacando as principais rotas empregadas, as etapas necessárias e os principais desafios a serem superados principalmente a partir da exploração dos artigos citados na metodologia.

5.1 Ácido levulínico

A produção do ácido levulínico atualmente é feita através da rota petroquímica, porém esta rota apresenta múltiplas etapas fazendo com que o custo de produção seja elevado, além de usar anidrido maleico ou álcool furfurílico, o que pode causar contaminação ambiental (MORONE; APTE; PANDEY, 2015). Uma outra opção para produção do ácido é a sua obtenção a partir de matérias-primas renováveis utilizando principalmente a glicose como matéria-prima, pois é o açúcar que apresenta o maior rendimento. Hexoses derivadas da hemicelulose também podem ser utilizadas. Sobre a conversão propriamente dita, a glicose é desidratada a 5-hidroximetilfurfural (HMF) húmicos, uma mistura heterogênea de substâncias orgânicas que não são solúveis em água. Este mecanismo é um pouco complexo e será discutido posteriormente. Em seguida, hidrata-se o HMF que sofre uma clivagem formando, por fim, o ácido levulínico e o ácido fórmico (Figura 7).

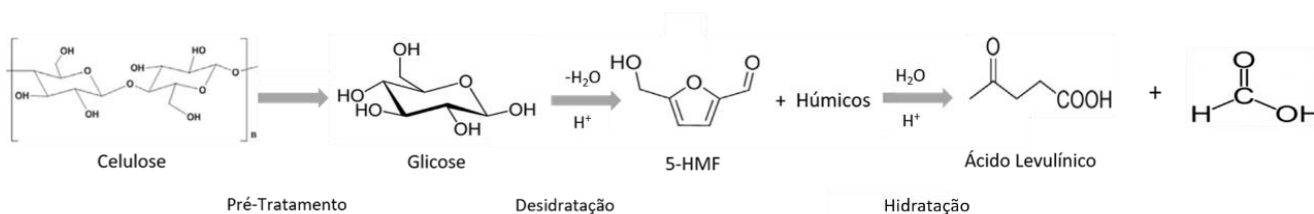


Figura 7 -Celulose à ácido levulínico (elaboração própria)

A produção do ácido levulínico é feita através de duas etapas (desconsiderando o pré-tratamento como uma etapa), onde o produto da primeira é o HMF, o qual também pode ser utilizado como matéria-prima para produção de combustíveis e químicos. O HMF apresenta em sua estrutura três funcionalidades químicas diferentes: hidroximetil, aldeído e furano (MASCAL; DUTTA, 2014b), fazendo com que este apresente diversas possibilidades de derivados. Ele pode ser sintetizado a partir de diferentes tipos de monossacarídeos (BINDER et al., 2010). Dentre os diversos tipos de açúcares possíveis o que apresenta melhor rendimento é a glicose, por isso existem vários estudos que buscam atingir rendimento o mais próximo possível de 100% (DE SOUZA et al., 2012).

A síntese do HMF, a partir da glicose, pode ser feita através de duas rotas diferentes a cíclica e acíclica todas em meio ácido. Na rota alifática há possibilidade de passar ou não por uma isomerização da glicose à frutose. A determinação de qual tipo de mecanismo será seguido varia de acordo com qual oxigênio da glicose é protonado, se for o oxigênio do anel então seguirá o mecanismo cíclico, caso contrário, sendo o de qualquer uma hidroxila então seguirá o mecanismo acíclico (figura 8).

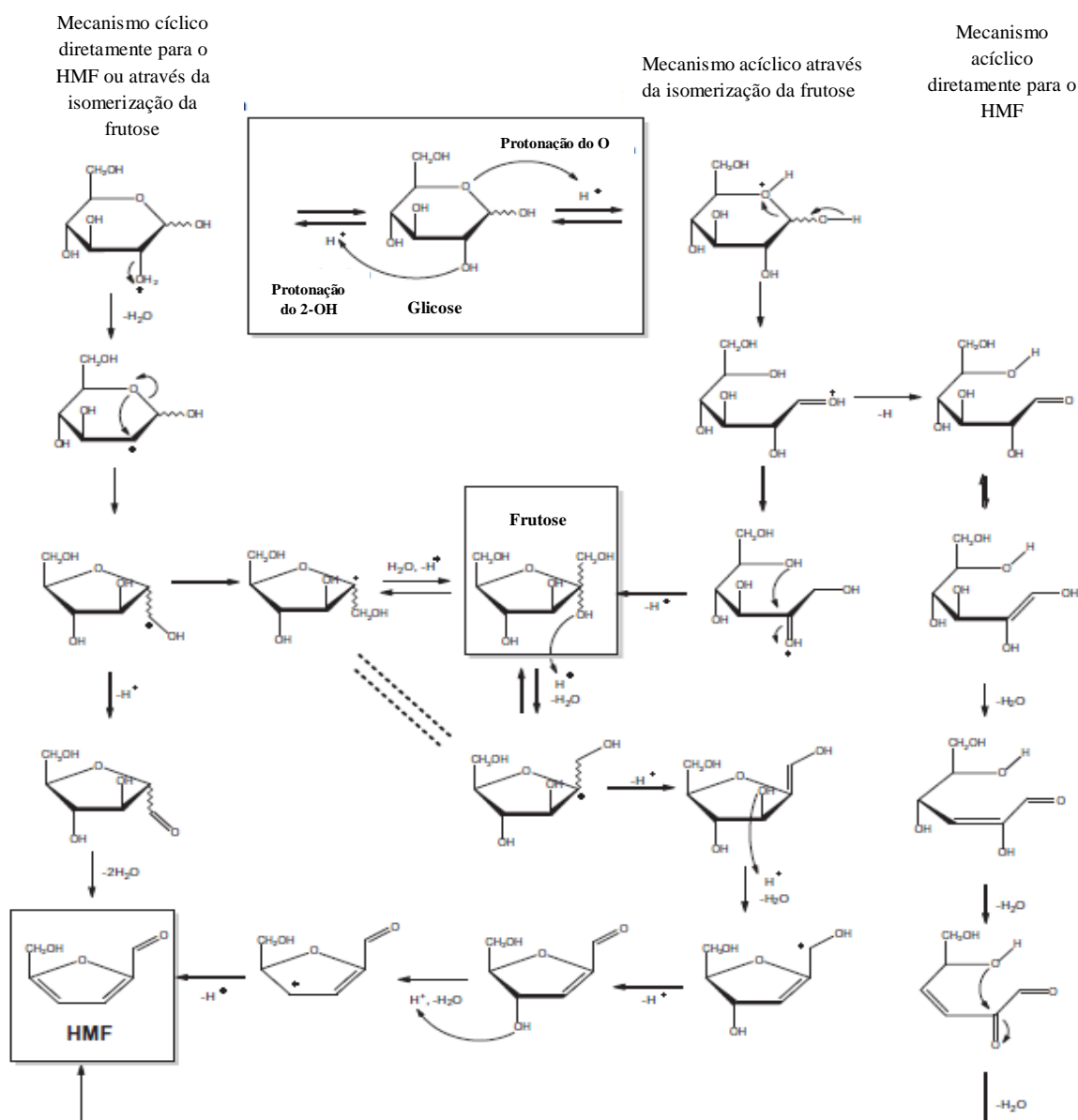


Figura 8 - Mecanismo de produção do 5-HMF a partir da glicose (RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014)

Um dos problemas durante a produção do HMF é a utilização de meio ácido, já que este pode levar a formação de húmicos. A formação de húmicos está diretamente ligada ao sítio de protonação da glicose. A figura 9 mostra quais os produtos gerados a partir de cada oxigênio protonado, o local de protonação e o mecanismo de reação subsequente que pode ser alterado através da modificação das condições de reação (RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014).

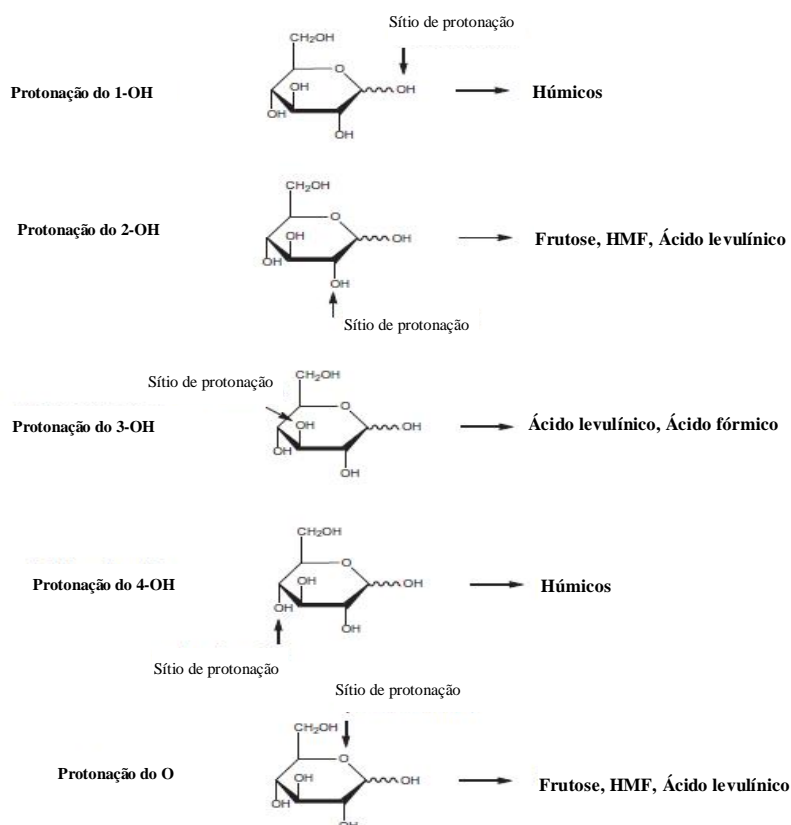


Figura 9 - Local de protonação e possíveis produtos
(RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014)

Os dois tipos de mecanismos (cíclico e acíclico) (figura6) podem ou não passar pela formação da frutose. Embora a glicose apresente um maior número de opções mecanísticas para se chegar ao HMF (conforme ilustrado na figura 8), alguns autores (MASCAL; DUTTA, 2014a; YAN et al., 2015) reportaram que a utilização da frutose como material de partida apresenta um rendimento melhor do que a glicose sob condições reacionais semelhantes. Assim como a glicose, a frutose também apresenta uma rota cíclica e acíclica (fig 10). Apesar do melhor rendimento da frutose em relação a glicose, não foram encontradas explicações para seu desempenho superior a glicose.

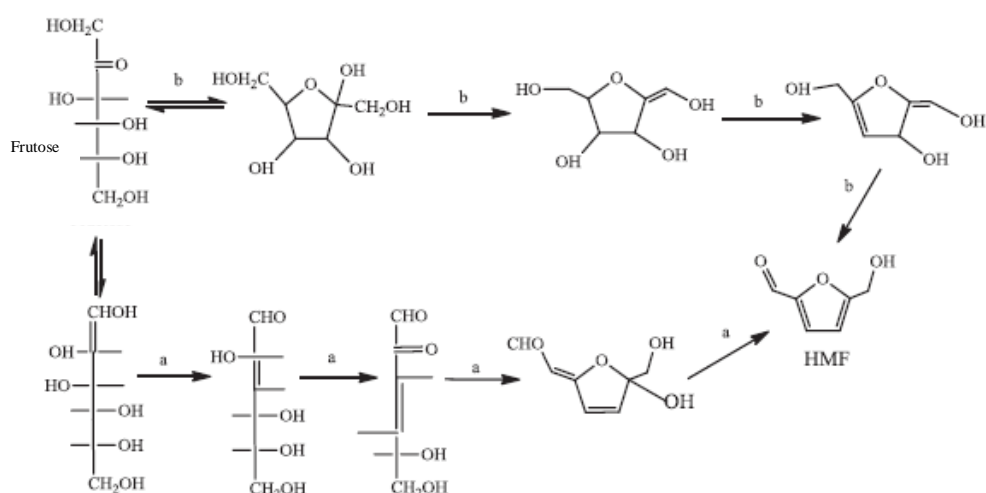


Figura 10 - Possíveis rotas para formação do 5-HMF a) rota acíclica b) rota cíclica (YAN et al., 2015)

Conforme citado anteriormente, a produção do ácido levulínico se dá a partir da hidrólise do HMF seguida de uma clivagem (figura 11). A transformação do HMF em ácido levulínico e ácido fórmico é termodinamicamente favorecida, em proporção equimolar e em meio ácido (RACKEMANN; DOHERTY, 2011).

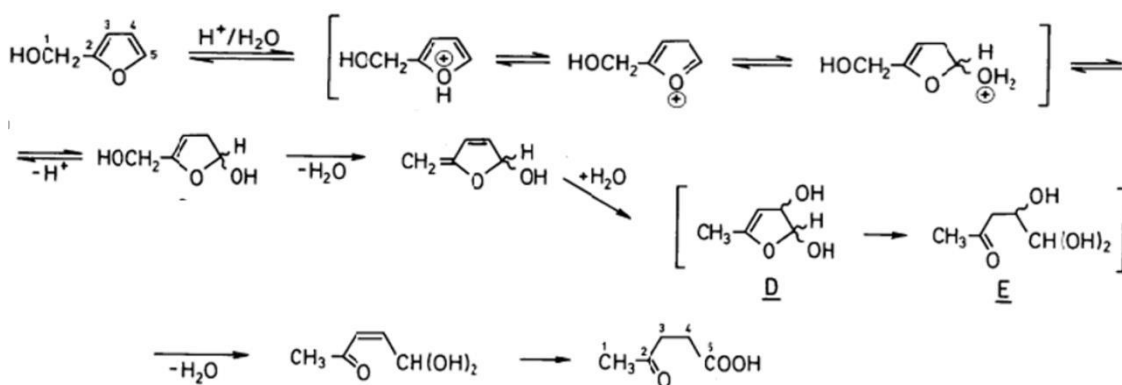


Figura 11 - Mecanismo de conversão do 5-HMF ao ácido levulínico (MISCHAK; KUBICEK; RÖHR, 1985)

O uso da catálise ácida é devido a sua alta atividade catalítica. A maioria das pesquisas na área de produção do ácido levulínico utiliza este tipo de processo (RENTIZELAS; TOLIS; TATSIPOULOS, 2009). Normalmente faz-se uso de ácidos inorgânicos, como HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 entre outros, devido ao baixo custo, fácil acessibilidade e alto rendimento de HMF, que subsequentemente aumenta a produção do ácido levulínico (KUPIAINEN; AHOLA; TANSKANEN, 2011). A eficácia

dos ácidos depende de sua concentração, constantes de dissociação¹³ e o tipo de matéria-prima utilizada. Uma vez que esta apresenta uma estrutura molecular mais complexa, a quebra das ligações a fim de formar açúcares menores se torna mais difícil, além de que algumas matérias-primas geram açúcares com cadeia de cinco carbonos e esta rota de produção apresenta um menor rendimento em relação às rotas que utilizam a glicose como substrato. O uso desses ácidos permite a formação de húmicos o que afeta o rendimento de ácido levulínico.

O formato do reator, condições de operação e tipo de pré-tratamento utilizado também são fatores que influenciam no rendimento do produto final. Assim, a otimização de diferentes parâmetros é necessária, como concentração do ácido, condições de operação e concentração do solvente. Além disso, a otimização das condições pode variar de acordo com o tipo de matéria-prima, devido à variação de composição, influenciando significativamente o tempo e temperatura da reação. Do mesmo modo, a catálise homogênea apresenta algumas desvantagens como dificuldade de recuperação e reciclagem do ácido utilizado, corrosão dos equipamentos e poluição ambiental causada pelo uso de ácidos perigosos (MORONE; APTE; PANDEY, 2015). A tabela 10 apresenta os rendimentos obtidos para cada um dos ácidos anteriormente citados para diferentes concentrações de substratos.

¹³ Constantes de dissociação ácidas representam a tendência de qualquer ácido perder um próton e formar sua base conjugada, quando maior o valor desta constante, mais forte é o ácido.

Tabela 10 - Conversão de açúcares C6 através de catálise homogênea (ANTONETTI et al., 2016)

Substrato e carga	Catálise	Condições reacionais (°C)	Tempo (h)	Rendimento de ácido levulínico (% de massa)	Referência
Frutose 1%	HCl	240	0,03	30 %	(SALAK ASGHARI; YOSHIDA, 2006)
Frutose 5%	HCl	170	0,5	31,8%	(SZABOLCS et al., 2013)
Frutose 5%	H ₂ SO ₄	170	0,5	27,5%	(SZABOLCS et al., 2013)
Frutose 5%	H ₂ SO ₄	120	24	62%	(SON; NISHIMURA; EBITANI, 2012)
Frutose 1%	H ₃ PO ₄	240	0,03	4,5%	(SALAK ASGHARI; YOSHIDA, 2006)
Glicose 1,8%	HCl	141	1	29%	(GIRISUTA, B., 2007)
Glicose 10%	HCl	160	4	41%	(WEINGARTEN; CONNER; HUBER, 2012)
Glicose 15%	HCl	220	1	37,2%	(DENG et al., 2009)
Glicose 6,3%	HCl	98	3	22%	(TARABANKO et al., 2002)
Glicose 5%	HCl	170	0,5	31,4%	(SZABOLCS et al., 2013)
Glicose 5%	H ₂ SO ₄	170	0,5	26,1%	(SZABOLCS et al., 2013)
Glicose 6,3%	H ₂ SO ₄	98	12	24,5%	
Glicose 1,8%	H ₂ SO ₄	141	1	29%	(TARABANKO et al., 2002)
Glicose 1,8%	H ₂ SO ₄	140	2	38%	(GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006)
Glicose 2%	H ₂ SO ₄	180	0,25	42%	(RACKEMANN, 2014)
Glicose 6,3%	H ₃ PO ₄	98	6	3,2%	(TARABANKO et al., 2002)

Um ponto considerado crítico refere-se à otimização da recuperação do ácido levulínico ao final do processo. Assim os processos de recuperação, também chamados de *downstream* constituem um grande desafio na produção do ácido levulínico, devido à formação de húmicos e da dificuldade de separação do ácido levulínico do ácido inorgânico utilizado ao longo do processo. A escolha do processo de separação do ácido está intimamente ligada à tecnologia de produção utilizada na linha de produção. A técnica mais utilizada para processo contínuo é a destilação a vácuo (MORONE; APTE; PANDEY, 2015). Ainda há a possibilidade do uso de extração por solventes e separação através de membrana para recuperação do produto de interesse. Ainda são necessários avanços de pesquisa e desenvolvimento nessa área a fim de buscar a utilização de solventes mais “verdes” e no sentido de diminuir os custos desses processos.

Através da tabela 10, pode-se observar que os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄) são os mais utilizados na conversão de açúcares C6 em catálise ácida. Em particular, o HCl é o mais utilizado na produção de ácido levulínico. Esta preferência se deve a sua recuperação e reciclagem mais fácil e a separação do ácido levulínico que pode ser feita através de uma simples destilação a vácuo. Alguns estudos mais recentes mostram que o uso de H₂SO₄ apresenta resultados comparáveis aos do ácido clorídrico quando se utiliza açúcares simples, como frutose ou glicose, como substrato de partida (ANTONETTI et al., 2016b).

A etapa de pré-tratamento também pode gerar pentoses, como xilose e arabinose. Estes açúcares são derivados da hemicelulose, podendo ser desidratados a furfural em condições ácidas. Assim como o HMF, o furfural pode ser convertido ao ácido de interesse, embora esta rota necessite de uma hidrogenação prévia para o álcool furfurílico e subsequente hidrólise aquosa do intermediário alcoólico. Tal via ainda está em fase de estudos, mas é uma possibilidade importante de aumentar o rendimento geral do ácido levulínico produzido em relação a quantidade de biomassa utilizada, uma vez que aumentaria a fração de hemicelulose utilizada na produção (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014).

A produção de ácido levulínico pode ser feita tanto em reatores batelada como em reatores de fluxo contínuo (PILEIDIS; TITIRICI, 2016). Em geral as empresas preferem utilizar reatores de fluxo contínuo, pois os processos baseados na extrusão

reativa¹⁴ permite melhorias no rendimento do ácido levulínico (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014). Um ponto de diferenciação entre os principais produtores é em relação ao tipo de reator que é utilizado no processo. Entre as empresas que foram analisadas, a que apresenta uma tecnologia que é considerada promissora é o processo Biofine.

O processo Biofine, desenvolvido pela Biofine Technology LLC (FITZPATRICK, 1997), apresenta como diferencial dois reatores em sequência, onde o primeiro tem a função de converter a biomassa em HMF e sendo este transformado em ácido levulínico (figura 12). Esta configuração de reatores minimiza a formação de coprodutos e facilita o processo de separação (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014).

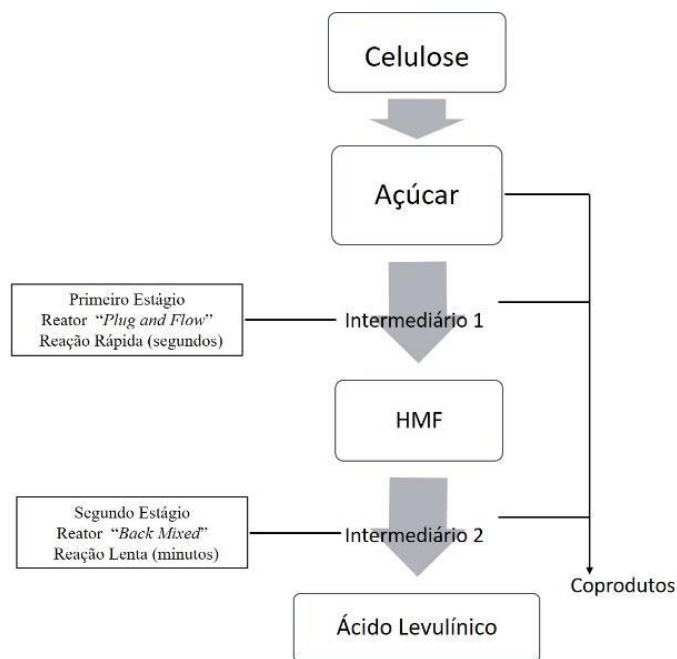


Figura 12 – Esquema do processo Biofine (BIOFINE TECHNOLOGY LLC, 2013)

No primeiro reator do processo Biofine entra o material celulósico (com partículas com tamanhos de 0,5-1 cm) que é misturado com 1,5-3% de H₂SO₄ em alta temperatura (210-220°C) e pressão (25bar) em um reator de fluxo contínuo onde a hidrólise da celulose ocorre rapidamente (tempo de residência de 12s), produzindo glicose e outros açúcares monoméricos que então são desidratados, gerando HMF e

¹⁴ Extrusão Reativa: O processo utiliza uma extrusora como reator contínuo, com capacidades de mistura a nível molecular. Esse design do reator é idealmente adaptado a reações químicas com viscosidade média (viscosidade superior a 100 Pa.s e/ou viscosidade variável), com bom controle de temperatura e tempo. Além de também requerer menos investimento de capital e oferecer bom desempenho ambiental quando comparada aos processos equipados com reatores de tanques de agitação (CLEXTRAL, [s.d.]).

furfural. O HMF produzido no primeiro reator é continuamente removido e carregado no segundo reator, sob condições menos severas (190-200°C, 14 bar e 20min de tempo de retenção), onde o ácido levulínico é produzido com ácido fórmico e furfural como coprodutos (MASCAL; DUTTA, 2014c). Estas condições do segundo reator são cruciais para volatilizar o furfural e o ácido fórmico produzidos, os quais são subsequentemente condensados e coletados. O húmico e os restos de biomassa são separados por filtração da solução que contém o ácido levulínico, são prensados e depois são queimados para gerar energia elétrica. O rendimento total do processo é cerca de 40% m/m baseado na quantidade de celulose na biomassa (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014). A tabela 11 apresenta um comparativo entre a catálise homogênea e o processo Biofine.

Tabela 11 - Comparação entre as principais tecnologias de produção do ácido levulínico (MORONE; APTE; PANDEY, 2015)

Tecnologia de produção	Vantagens	Obstáculos	Demanda energética	Custo
Processo Biofine	70-80% de rendimento molar	<ul style="list-style-type: none"> • Produção húmicos • Processo de recuperação ineficiente • Alta recuperação de ácido • Alto uso de água 	Alto	Médio
Catálise homogênea	Alta atividade catalítica	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de coprodutos • Dificuldade na recuperação e reciclagem do ácido • Corrosão do equipamento 	Médio	Alto

Um ponto que representa um desafio a produção do ácido levulínico é em relação aos processos de recuperação e purificação (processos *downstream*), sendo que a escolha do processo dependerá da tecnologia aplicada na conversão. A tabela 12, lista os principais processos *downstream* com suas vantagens e desvantagens.

Tabela 12 - Processos *downstream* para o ácido levulínico (PILEIDIS; TITIRICI, 2016)

Processo <i>downstream</i>	Vantagens	Limitações
Destilação a vácuo	Simples, fácil, tecnologia bem estabelecida, não requer outra etapa de processamento	Alta demanda energética, formação de coprodutos
Extração por solvente	Não requer outra etapa de processamento	Demanda alto volume de solvente aumentando o custo, toxicidade, extração de outros compostos
Remoção por vapor	Alta grau de pureza obtido	Alta demanda energética
Separação por membrana	Separação contínua dos produtos, permite melhora na produtividade, minimização de formação de coprodutos	Custo e incrustação na membrana
Adsorção	Processo simples	Uso limitado em níveis industriais devido à pouca capacidade absorvente

A partir da exploração das tecnologias para a obtenção do ácido levulínico é possível destacar o que se considera como pontos críticos a serem superados para que essas rotas se mostrem mais competitivas: o desenvolvimento das técnicas de pré-tratamento da biomassa e melhoria em relação aos processos de purificação e recuperação do ácido levulínico. Na tabela 13, faz-se um resumo da seção, onde apresenta-se as principais matérias-primas, tipos de pré-tratamento, tipos de reatores, as etapas principais do processo, os processos de purificação (*downstream*) e finalmente os pontos críticos a serem superados.

Tabela 13 - Produção do ácido levulínico por catálise ácida

Matérias-primas	Biomassa com alta concentração de açúcar (no primeiro momento tem-se observado preferência pelo uso da glicose).
Pré-tratamento	Entre os diversos tipos de pré-tratamento observa-se uma preferência pelo uso da hidrólise ácida
Tipo de reator	Dois reatores em série (processo Biofine LLC) e um único reator (GF Biochemical que será abordado posteriormente)
Principais etapas	Pré-tratamento, conversão química (obtenção do HMF e depois ácido levulínico), separação e purificação.
Separação e Purificação (downstream)	Dentre as diversas possibilidades há uma preferência por extração por solvente (Biofine LLC e GF Biochemical)
Pontos críticos	Desenvolvimento das etapas de pre-tratamento e downstream

5.2 Ácido Itacônico

Existem duas principais rotas de produção para o ácido itacônico: uma sendo a produção de ácido cítrico seguida de uma pirólise e a outra é a fermentação direta ao produto. O rendimento máximo teórico da primeira rota seria de 68%, enquanto a fermentação da glicose apresenta um rendimento teórico de 72% (m/m) (MAGALHAES et al., 2016). Os máximos rendimentos experimentais registrados são menores que os teóricos, mas o processo que utiliza fermentação direta ainda apresenta um maior valor que a rota química, 62% e 59% respectivamente. A fermentação utilizando glicose como substrato é o processo mais eficiente. Este substrato também é o preferido e mais utilizado no crescimento e produção de ácidos orgânicos, utilizando fungos filamentosos, devido ao fato de oferecer uma via bioquímica direta à produção (MONDALA, 2015). Apesar disto, outros açúcares, como a xilose e a sacarose, podem ser utilizados como fonte de carbono para produção do ácido itacônico, entretanto os rendimentos são menores quando usados outros açúcares para as mesmas condições de fermentação e configuração do reator. A tabela 14 apresenta alguns destes dados.

Tabela 14 - Comparação entre diferentes tipos de substratos (MAGALHAES et al., 2016)

Cepa	Substrato	Reator	Tempo (dias)	Concentração (g/L)	Produtividade (g/L.h)	Rendimento (g/L)
<i>Aspergillus terreus</i>						
CECT20365	Resíduos de beterraba	<i>Flask</i>	5	44	0,37	
CECT20365	Glicose	<i>Flask</i>	6	30	0,21	
CECT20365	Glicerol	<i>Flask</i>	6	27	0,19	
DSM23081	Glicose	<i>Flask</i>	13	90	0,29	0,58
IMI28274	Efluente de moinho de óleo de palma	<i>Flask</i>	5	6	0,05	
NRRL1960	Glicose	<i>Flask</i>	7	24	0,14	
NRRL1960	Sacarose	<i>Flask</i>	8	55	0,29	
TN-484	Glicose	<i>Flask</i>	6	82	0,57	0,54
IFO6365	Glicose	ALR	16	46	0,12	0,39
IFO6365	Glicose	ALR	7	44	0,26	0,45
TN-484	Glicose	ALR	4	66	0,69	
TN-484	Amido de milho	ALR	6	58	0,40	0,50
DSM23081	Glicose	STR	7	86	0,51	0,62
DSM23081	Glicose	STR	4,7	129	1,14	0,58
IFO6365	Glicose	STR	7	55	0,33	0,53
MJL05	Glicerol	STR	8	28	0,15	0,44
NRRL1960	Amido de milho	STR	6	20	0,14	0,38
NRRL1960	Glicose	STR	11	95	0,36	0,64
NRRL1960	Glicose	STR	4	30	0,31	0,55
NRRL1960	Xilose	STR	5	30	0,25	0,45
SKR10	Sagu de milho	STR	5	48	0,40	0,34
TN-484	Glicose	STR	4	44	0,46	

Bentley e Thiessen (1957) propuseram uma via bioquímica para a produção do ácido itacônico que está representada na figura 13.

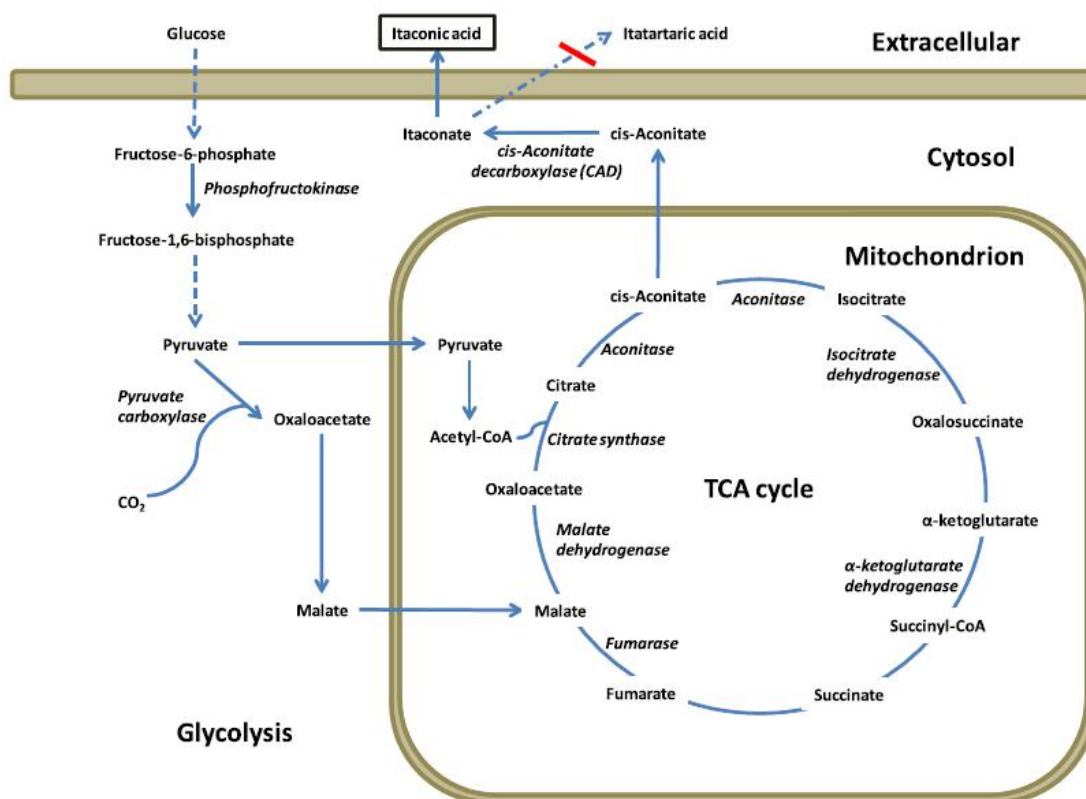


Figura 13 - - Via metabólica para produção de ácido itacônico

No início, a glicose é metabolizada a piruvato através da rota glicolítica. Parte do piruvato é metabolizada a Acetil-CoA, liberando CO₂, a outra parte do piruvato é convertida em oxaloacetato, sendo que essa conversão consome o CO₂ liberado pelo acetil-CoA. Nos primeiros passos do ciclo do ácido cítrico, citrato e cis-aconitato são formados (SHIMI; NOUR EL DEIN, 1962). Por último o cis-aconitato é transportado para fora da mitocôndria e a enzima cis-aconitato descarboxilase(CadA) catalisa a conversão do substrato, a fim de formar o ácido itacônico e liberando CO₂ para o meio. O mecanismo da transformação do ácido cítrico em ácido itacônico está ilustrado na figura 14.

A rota química de produção do ácido itacônico é feita a partir da pirólise/destilação controlada do ácido cítrico. As empresas em geral preferem a rota biotecnológica devido à pouca diferenciação de preço entre o ácido cítrico e o itacônico (KLEMENT; BÜCHS, 2013) além do custo final pela rota biotecnológica proporcionar um valor final menor que o da rota química.

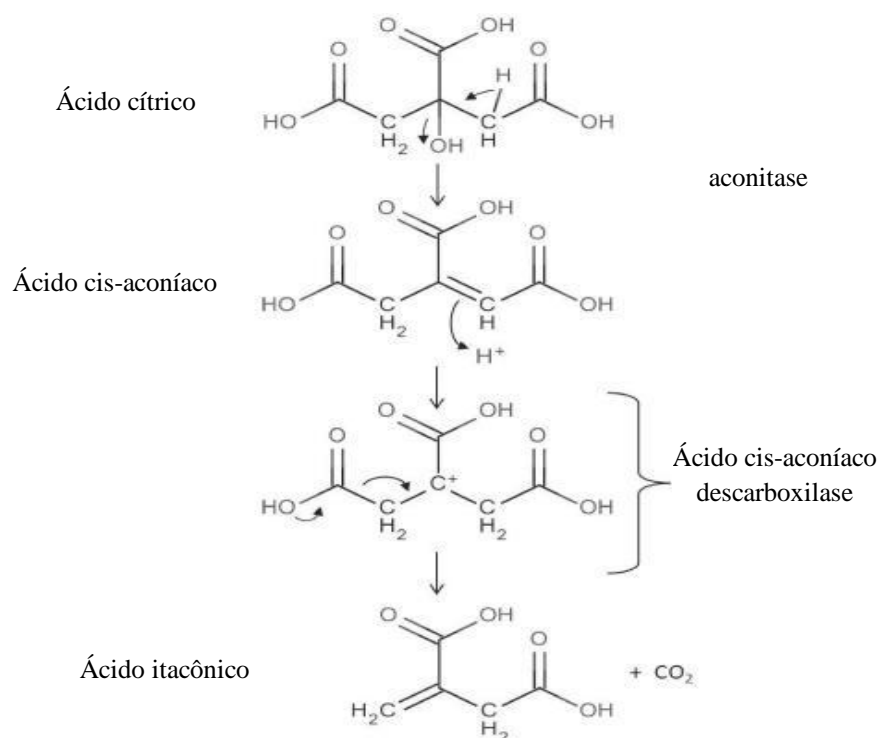


Figura 14- Mecanismo de reações, ácido cítrico para ácido itacônico (MONDALA, 2015)

Um dos parâmetros de processo na rota bioquímica é a quantidade de O₂ no meio, pois a produção de ácido itacônico é um processo estritamente aeróbico e há um consumo de uma molécula e meia de O₂ para cada mol de ácido produzido (KLEMENT; BÜCHS, 2013). Para atender essas demandas, o reator deve ser aerado e apresentar agitação. Existem dois tipos de reatores que melhor se enquadram nessas características, o reator de tanque agitado (STR) e o reator *airlift* (ALR)¹⁵, ilustrado na figura 15.

Quando se trata de fungos filamentosos, como é o caso do *A. terreus*, sempre há um paradoxo entre aumentar a transferência de oxigênio e os danos celulares causados pelo estresse hidromecânico (KLEMENT; BÜCHS, 2013), uma vez que para uma melhor taxa de transferência de O₂ no reator uma das possibilidades seria o aumento da agitação, porém isto pode levar ao rompimento do micélio. Entre os dois reatores descritos anteriormente, o que apresenta um melhor rendimento é o ALR (YAHIRO et al., 1997), pois este consegue produzir uma melhor aeração em relação

¹⁵ Reator *airlift*: apresenta uma grande aplicação industrial quando a necessidade de interação gás-líquido. Eles podem ser classificados de duas tipos: o reator *airlift* com *loop* externo, neste a circulação ocorre em um canal externo; e o reator *airlift* com *loop* interno, este apresenta um tubo ou prato que cria um canal dentro do reator para circulação do líquido dentro dele (figura 13).

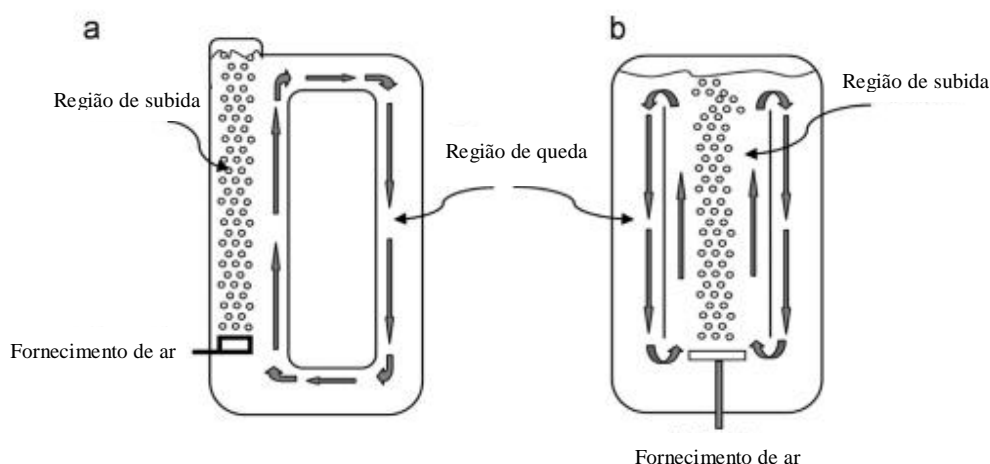


Figura 15 - Esquema reator airlift a) circulação interna b) circulação externa

ao STR em uma menor intensidade de agitação. Os micélios em si podem ser um problema para a quantidade de oxigênio disponível, uma vez que causam uma barreira adicional para a difusão do oxigênio, o que pode levar a uma restrição do mesmo na célula que se localiza no centro do pellet. As melhores taxas de aeração são obtidas com pellets entre 0,1 e 0,5 mm de diâmetro com micélios pequenos e desgastados (GYAMERAH, 1995).

Um fator importante para resistência das células ao estresse hidromecânico é o pH, já que valores pequenos fazem-nas ficar mais suscetíveis à agitação. Valores de pH em torno de 3,0 permitem alta transferência de oxigênio. Uma vantagem gerada pelo baixo valor de pH é a prevenção da formação de coprodutos, como ácido glucônico e oxálico que dificultam o processo de recuperação do ácido itacônico em pHs maiores que 2,0 (MISCHAK; KUBICEK; RÖHR, 1985). Quando o pH do meio está em valores baixos, há uma inibição do crescimento excessivo dos micélios, fazendo com que o fluxo de carbono seja maior para a biossíntese do ácido itacônico, além de prevenir a contaminação do meio, inibindo o crescimento de outros microrganismos (MONDALA, 2015). Entretanto, valores de pH menores que 2,0 e maiores que 5,0 influenciam negativamente a morfologia do *A. terreus* (KLEMENT; BÜCHS, 2013).

O pH também influencia na solubilidade do produto, sendo um parâmetro importante ao processo subsequente de separação (RISCALDATI et al., 2000). Condições ácidas de fermentação diminuem a necessidade do uso de agentes controladores ou modificadores de pH, permitindo uma separação direta do ácido itacônico através da cristalização (KLEMENT; BÜCHS, 2013).

Existem pelo menos cinco processos de recuperação para o ácido itacônico, mas serão explorados os três principais que já apresentam maior desenvolvimento: precipitação, separação através de membrana e cristalização. Uma reação simples do ácido com cálcio, forma um sal que fica precipitado, podendo ser filtrado. Para a recuperação do produto é necessária uma etapa de troca de cátions e o carbonato gerado pode ser recuperado e reutilizado em um novo processo, entretanto, as soluções liberadas neste processo apresentam alta toxicidade, necessitando de um tratamento químico ao final, o que pode elevar o custo do processo (MAGALHÃES et al., 2016). Existe outro método de precipitação, neste caso utilizando Ca(OH)_2 que reage com o ácido itacônico. O processo de recuperação é feito através da adição de ácido sulfúrico e um processo de cristalização para purificação do ácido itacônico. Este método tem um ponto negativo que é o resíduo de sulfato de cálcio (WASEWAR; SHENDE; KESHAV, 2011). O processo de precipitação, de maneira geral, é simples, porém utiliza uma quantidade considerável de agentes precipitantes, o que só torna o processo viável quando o preço dos reagentes está baixo o suficiente (MONDALA, 2015).

O processo de separação por membrana apresenta uma grande aplicação *downstream* para processos biotecnológicos. A técnica consiste na separação de componentes da solução através de permeabilidade na membrana ou gradiente de concentração. Tal tecnologia pode ser incorporada ao biorreator visando uma recuperação de produto contínua e *in situ* (MAGALHÃES et al., 2016). A separação por membrana é um processo que demanda um alto investimento, porém apresenta uma boa seletividade. Caso haja um aumento de modelos de membranas disponíveis no mercado, isto tornará o processo uma excelente opção *downstream*. Todavia, a demanda energética é muito alta, tornando-o viável somente em circunstâncias que o valor da energia esteja baixo.

Um método clássico para recuperação do ácido itacônico é através da cristalização. O produto é recuperado através de resfriamento ou cristalizado a partir de vapor, em baixos valores de pH. Apesar de ser uma técnica simples, ela não consegue separar alguns coprodutos formados, por exemplo os ácidos succínico, α -cetoglutarico e málico, o que leva a uma menor pureza do produto (KLEMENT; BÜCHS, 2013; OKABE et al., 2009; STEIGER et al., 2013). O processo industrial para

purificação do caldo de cultura, utilizando a cristalização (está representado na figura 16), consiste em cinco passos. Primeiro o caldo de cultura é filtrado para remoção de micélios, e outros sólidos suspensos. O filtrado de ácido é concentrado até 350 g/L e cristalizado a 15°C, sendo este processo realizado duas vezes e em série. O caldo gerado é evaporado e recristalizado e por fim, o ácido itacônico é seco e embalado. Caso deseja-se um produto de alta pureza mais algumas etapas de purificação se fazem necessárias (OKABE et al., 2009).

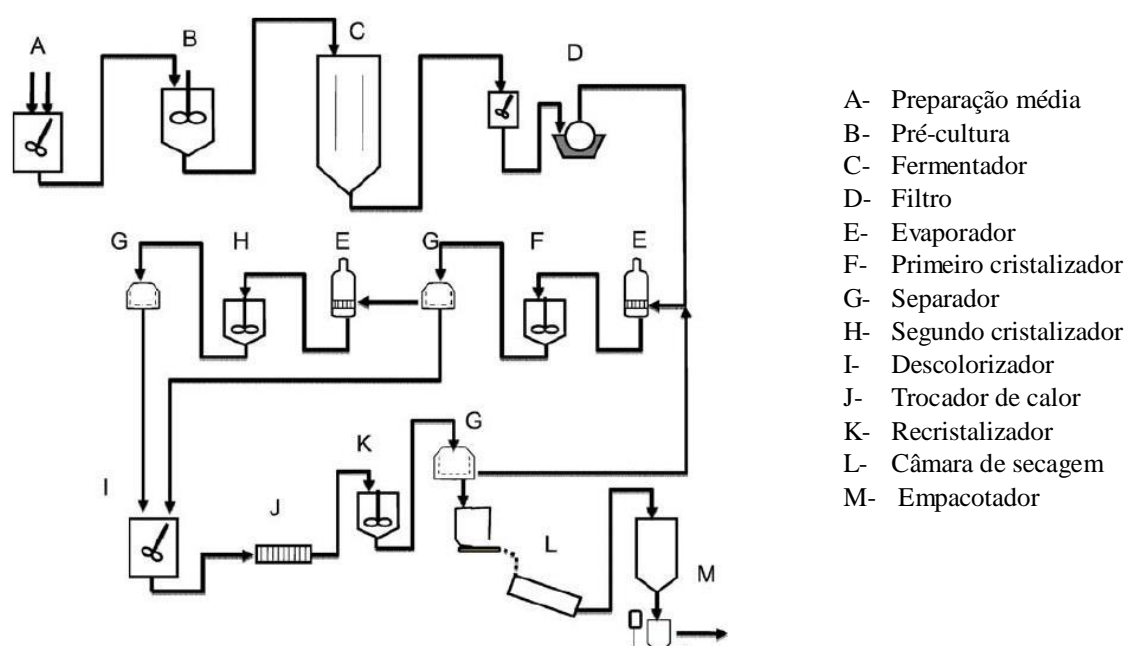


Figura 16 - - Diagrama do processo de produção e recuperação do ácido itacônico (OKABE et al., 2009).

A partir da exploração das tecnologias para a obtenção do ácido itacônico é possível destacar o que se considera como pontos críticos a serem superados para que essas rotas se mostrem mais competitivas, como: a integração do uso de biomassa com o processo de produção, apesar do uso de glicose no processo, ainda não há uma rota bem estabelecida no mercado de produção partindo diretamente da biomassa. Outro ponto que se considera crítico é o desenvolvimento de procedimentos *downstream* mais eficientes que permitam uma melhor separação a um menor custo. Na tabela 15 são apresentadas as matérias-primas, tipos de pré-tratamento, microorganismos, tipos de reatores, as etapas principais do processo, os processos de separação e purificação (*dowstream*) e finalmente os pontos críticos a serem superados.

Tabela 15 - Produção do ácido itacônico por fermentação biológica

Matérias-primas	Açúcares (glicose preferencialmente)
Pré-tratamento	-
Microorganismos	Pertencentes a família <i>Aspergillus</i>
Tipo de reator	STR e ALR
Etapas principais	Fermentação biológica e posterior separação <i>downstream</i>
Separação e Purificação (<i>downstream</i>)	Precipitação Separação com uso de membranas Cristalização seguida de filtração
Pontos críticos	Desenvolvimento dos processos de pré-tratamento da biomassa. Melhoria da eficiência ou desenvolvimento de novos processos da etapa <i>downstream</i>

A partir dos resultados encontrados é possível perceber que as tecnologias de produção para ambos os ácidos são muito diferentes, um utiliza rota química ao passo que o outro é produzido de maneira mais eficiente através de rotas biotecnológicas. Apesar dessas diferenças os pontos críticos ao desenvolvimento de produção dos dois ácidos é a integração do uso da matéria-prima lignocelulósica ao processo de manufatura, a maior eficiência da etapa de pré-tratamento e o desenvolvimento de técnicas de recuperação e purificação a fim de torna-las mais baratas e diminuir seus custos.

Mesmo a produção do ácido itacônico não tendo sido muito modificada desde sua proposição inicial, pode-se afirmar que os dois maiores avanços foi a descoberta do fungo *A. terreus* e depois sua modificação genética a fim de aumentar a produção, e a produção do ácido levulínico a partir de fontes renováveis ser mais recente. Pode-se afirmar que o ácido itacônico apresenta uma tecnologia de produção já consolidada no mercado que seria a produção a partir do fungo *A. terreus*, mesmo com quase toda a manufatura do ácido sendo feita em plantas com baixa capacidade de produção, fato que está intimamente ligado a baixa demanda de mercado. Por outro lado, apesar das técnicas de produção do ácido levulínico parecerem bem desenvolvidas ainda não há um modelo de produção consolidado e as empresas buscam a diferenciação da tecnologia através de diferentes modelos de reatores.

6 MERCADOS E APLICAÇÕES

O objetivo deste capítulo é explorar os mercados e aplicações potenciais para os ácidos levulínico e itacônico de origem renovável, assim como apresentar um perfil dos principais atores envolvidos em seu desenvolvimento. Em relação aos atores serão apresentadas informações como: localização, tecnologia, matérias-primas, mercados e aplicações alvo, escala das plantas e grau de maturidade e principais parcerias. Espera-se, portanto, compreender as oportunidades (mercados e aplicações), assim como, os desafios encontrados pelos atores dados pelos seus atuais estágios de maturidade.

6.1 Mercados e aplicações

6.1.1 Ácido levulínico

Em um estudo feito pela Gran View Research¹⁶, publicado em março de 2015, foi estimado que a demanda pelo ácido levulínico em 2013 era de 2606 toneladas e com uma projeção de crescimento para 3820 toneladas para 2020. Neste estudo esperava-se que, no ano de 2015, o mercado do ácido atingisse aproximadamente U\$20 milhões e que até 2020 apresenta-se uma taxa composta anual de crescimento de 4,8%. Para isso, eles identificaram que o aumento do investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) é fundamental para diminuir os custos de produção a fim de alcançar níveis competitivos.

Ainda segundo o estudo, a América do Norte foi o principal consumidor do ácido levulínico, correspondendo a 41% da demanda. Ela é seguida pela Europa que corresponde a 31% do mercado, sendo a região do Pacífico Asiático considerada um mercado emergente. O relatório aponta que existem oportunidades para o ácido levulínico obtido a partir de matérias-primas renováveis, gerando um processo de substituição de outras moléculas, o que levaria a um mercado expressamente maior que o visto atualmente.

¹⁶ <http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-levulinic-acid-market>? Acessado em 6 de jul de 2017

Nesta direção, a empresa GF Biochemicals (BERKEL, 2016) identifica que há uma oportunidade de mercado de 30 bilhões de dólares, que estão divididos conforme mostra a figura 17. A GF Biochemicals é a principal empresa identificada como desenvolvedora do ácido levulínico de base renovável e será devidamente explorada neste capítulo.

Mais de \$30 bi de oportunidades de mercados



Figura 17 - Oportunidades ácido levulínico (adaptado de (LANE, 2016b))

Conforme mostrado na figura 17, a GF Biochemicals identifica que entre os derivados do ácido levulínico o que tem a maior valor de mercado é o GVL, sendo que este corresponde a mais de 60% do valor total das oportunidades.

Esta expectativa em relação a GVL se dá principalmente devido a sua capacidade de penetração em diferentes setores e aplicações, podendo ser aplicado como solvente verde ou precursor de outros químicos, polímeros e aditivos para combustíveis (MASCAL; DUTTA, 2014a). A sua atuação no setor de combustíveis é o principal responsável pelo aumento em pesquisas relacionadas a tecnologias de produção e aplicações para este derivado.

A produção do GVL, a partir do ácido levulínico pode ser feita por meio de duas rotas diferentes (figura 18). Na primeira, uma hidrogenação do ácido de partida forma o ácido γ -valérico, que é um intermediário instável o qual sofre um fechamento do anel, através de uma esterificação intramolecular, perdendo água e formando o GVL. Na segunda via a primeira etapa é uma desidratação do ácido levulínico, levando a formação da α -angélica lactona (4-hidroxi-ácido-3-pentanoico gama valoractoma) que

então sofre uma hidrogenação para formar o GVL. Não há evidências que mostrem que uma via apresenta vantagem sobre outra, o que se discute é qual tipo de catalisador seria utilizado para hidrogenação, e foi observado que catalisadores a base de rutênio apresentam os melhores rendimentos, podendo chegar a 99% em alguns casos, em um sistema de catálise homogênea (PILEIDIS; TITIRICI, 2016; YAN et al., 2015). Outro benefício do GVL para ser utilizado como aditivos a combustíveis é que a sua produção é relativamente barata. De fato, se for utilizada uma matéria-prima competitiva o preço final do produto (GVL) poderá ficar na faixa de US\$2-3 o galão.

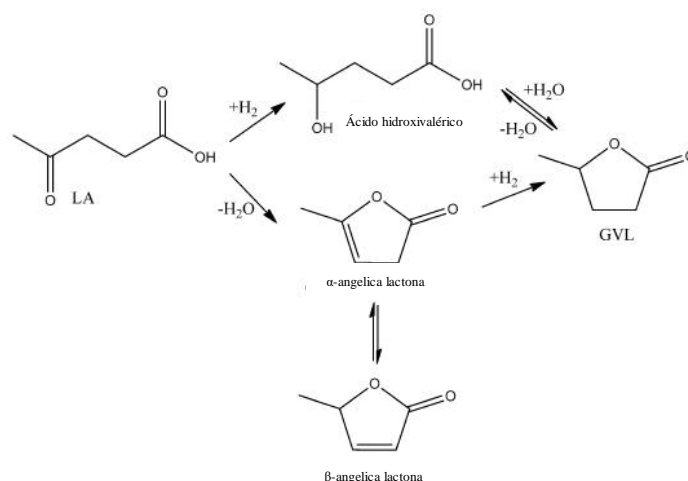


Figura 18 - Diferentes rotas de produção do GVL (PILEIDIS; TITIRICI, 2016)

Não é só a GF Biochemicals que enxerga o ácido levulínico como uma oportunidade. A DSM, uma das maiores empresas químicas atuante nos setores de saúde, alimentação e de materiais, também o vê como um químico promissor¹⁷, estimando que o ácido tenha oportunidades de mercado em setores como plastificantes, adesivos, revestimentos, seladores elastômeros, solventes, intermediários de poliamidas e biocombustíveis.

A DSM tem como um dos seus principais interesses a produção de ácido adípico a partir do GVL. A empresa estima que poderá produzir o ácido adípico a partir do levulínico com um custo de produção abaixo do custo da tecnologia atual (cerca de US\$1,3/kg com o barril de petróleo a cerca de US\$50), além de apresentar uma redução de mais de 80% na pegada de carbono. Assim, espera já em 2018 começar

¹⁷ <http://www.biobasedgarden.nl/wp-content/uploads/2016/12/Levulinic-Acid-Platform-9-Mar-16-DSM.pdf>

a operação de uma planta piloto de conversão de GLV em ácido adípico e há uma estimativa de operar uma planta em escala comercial até 2022 (DSM, 2016).

Conforme previamente mencionado, o GVL não tem sua utilização limitada ao campo dos combustíveis, ele também pode ser utilizado na produção de monômeros para posterior polimerização em produtos derivados de petróleo. Um exemplo disto é a produção do α -metileno- γ -valerolactona, que apresenta propriedades similares ao metil-metacrilato, sendo que a adição do grupo valeractoma à estrutura confere uma maior estabilidade térmica ao polímero. Outro exemplo é a produção de γ -hidroxi(amino)amida que pode ser utilizada na produção de monômeros que produzirão posteriormente polímeros como as poliuretanas ou poliésteres. A figura 19 apresenta possíveis derivados do GVL.

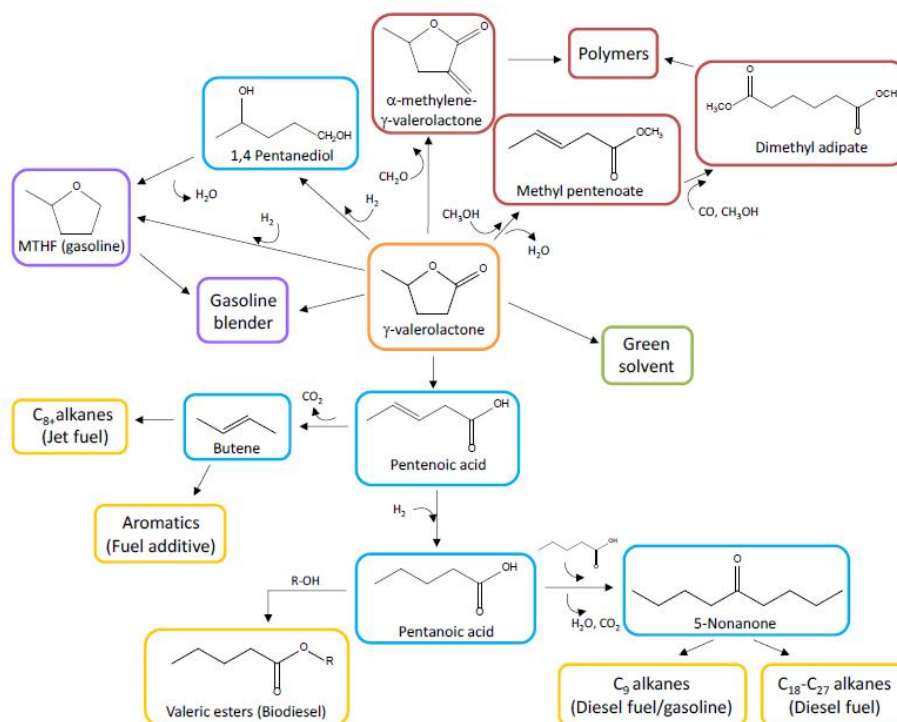


Figura 19 - Produtos derivados e aplicações do GVL (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013)

O segundo produto identificado pela GF Biochemicals como chave é o 2-tetrametilhidrofurano (MeTHF), este assim como o 1,4-pentanodiol, são produzidos a partir de uma hidrogenação do GVL, e apresentam como principal função serem aditivos de combustíveis (PILEIDIS; TITIRICI, 2016). Todavia, a utilização do GVL como um aditivo em combustíveis ainda apresenta algumas complicações como: sua alta solubilidade em água, limitações de mistura para utilização de motores a

combustão convencionais, possibilidade de corrosão durante o armazenamento e baixa densidade em relação a combustíveis fósseis. Esses pontos levaram ao interesse pela transformação do GVL em MeTHF, que pode ser misturado a uma maior proporção de gasolina, sem que haja efeitos negativos de performance ou até adaptação do motor (YAN et al., 2015).

O MeTHF não tem aplicação somente em combustíveis, o químico se apresenta como um solvente que ajuda na redução das emissões de CO₂, pois se produzido a partir da biomassa o saldo das emissões de gases do efeito estufa pode chegar a zero. Este solvente se mostra um bom substituto do THF, que é produzido através de fontes fósseis. Atualmente, o MeTHF é o único solvente com propriedades próximas ao do THF e que pode ser produzido a partir de fontes renováveis. O grupo metil que diferencia o MeTHF do THF, faz com que ele não seja miscível em água, logo há uma melhor separação da fase aquosa em processos de extração com solvente, demandando uma menor quantidade de solvente gasto. Além disto, a recuperação do MeTHF é mais simples do que a recuperação para reuso do THF. Enquanto o THF necessita de uma destilação azeotrópica para fazer a separação dele do meio reacional, principalmente se tiver água, o MeTHF demanda um processo de destilação a pressão atmosférica que é muito mais simples e barato para sua recuperação (RAINER AUL; BOGDAN COMANITA, 2007). Vale destacar que o custo adicional a produção de MeTHF em uma planta de ácido levulínico é baixo, pois o processo de conversão demandará 6kg de H₂ para cada 100kg de ácido levulínico produzido (HAYES et al., 2006).

A condensação de uma molécula de ácido levulínico com duas moléculas de fenol gera como produto o ácido difenólico (DPA). Este produto pode ser um substituto direto ao bisfenol A (BPA) na produção de epóxi resinas, policarbonatos, poliarilatos, entre outros polímeros. O DPA contém um grupo carboxila que não está presente no BPA, sendo que isto lhe confere uma funcionalidade adicional que pode ser modificada quimicamente potencializando a oferta de materiais mais funcionalizados (YAN et al., 2015). O custo de produção elevado é o principal motivo para o alto custo do DPA (aproximadamente US\$6.kg⁻¹). A Biofine LLC através de sua tecnologia de produção estima que o preço final do produto no mercado atinja US\$2,4.kg⁻¹. Neste valor a empresa acredita que seja capaz de capturar 20% do mercado norte-

americano de BPA (HAYES et al., 2006). A longo prazo acredita-se que o DPA poderá também ser utilizado para produção de plásticos (HAYES et al., 2006; YAN et al., 2015).

A introdução seletiva de um grupamento amino no carbono 5 do ácido levulínico produz o ácido δ -aminolevulínico (DALA). O DALA é um composto que está presente em células vegetais e em células de animais, sendo um composto importante para uma série de produtos benéficos para o meio ambiente, apresenta alta seletividade e está presente em diversos herbicidas. A síntese do DALA não pode ser feita diretamente a partir do ácido levulínico, primeiro é necessário fazer uma bromação utilizando meio alcoólico. Depois segue-se para aminação, utilizando espécies de nitrogênio nucleofílico (figura 20). Existem diversas formas de se sintetizar o DALA, porém a forma descrita anteriormente é a mais eficiente. Entretanto, ainda há necessidade de se desenvolver o processo que sofre com o baixo rendimento e o custo elevado de produção. Devido a isso o DALA atualmente só é utilizado em herbicidas de alta seletividade e em tratamentos mais caros de câncer (HAYES et al., 2006; PILEIDIS; TITIRICI, 2016; YAN et al., 2015).

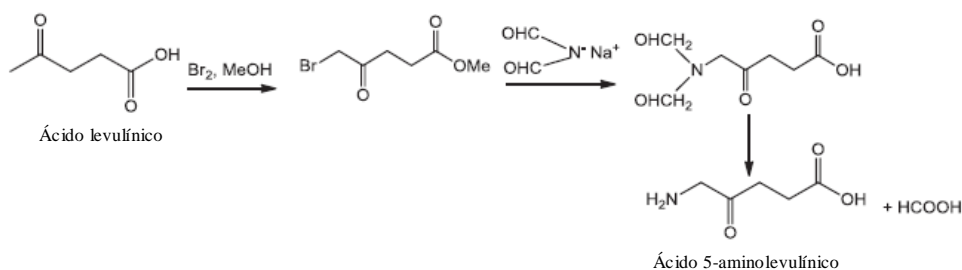


Figura 20 - Produção do DALA a partir do ácido levulínico (YAN et al., 2015)

6.1.2 Ácido itacônico

Os principais usos do ácido itacônico são para produção de aditivos de lubrificantes, agentes tensoativos, intermediários para produção de corantes, plásticos, borracha, resinas sintéticas e fibras químicas (figura 21). Apesar de sua importância no cenário da indústria química, como sendo matéria-prima para muitos processos, ele ainda ocupa um nicho de mercado (WEASTRA, 2011).

Em 2011, o preço do ácido estava em torno de US\$1800-2000/ton, sendo esta variação explicada pela diferença entre os preços dos fornecedores, grau de pureza e qualidade.

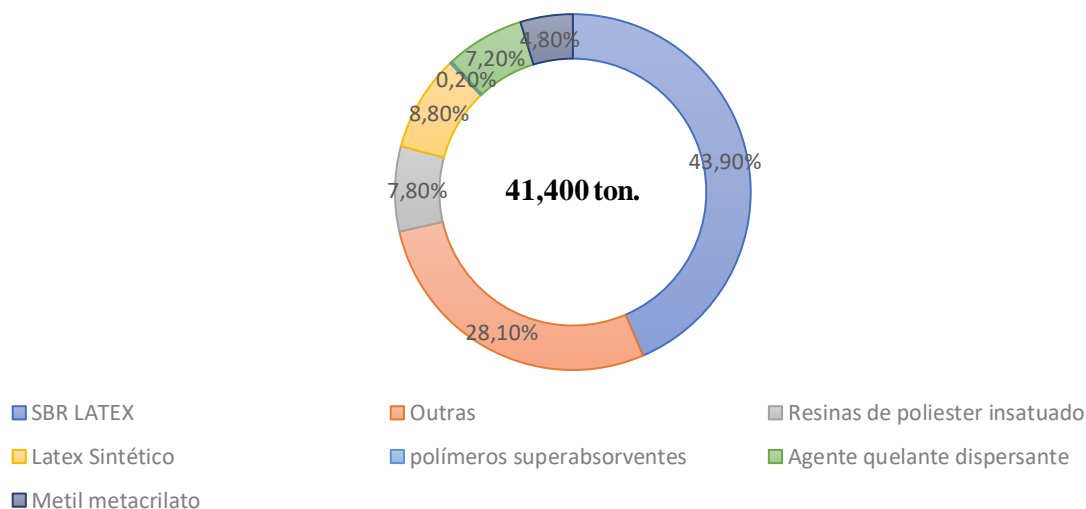


Figura 21 - Principais aplicações do ácido itacônico em 2011 (WEASTRA, 2011)

A atual rota de produção é considerada custosa para algumas aplicações, assim sua aplicação fica restrita a poucas áreas onde seu preço é considerado aceitável. O investimento em P&D visando principalmente a redução do custo de produção vislumbra grandes avanços para a aplicação do ácido itacônico, aumentando assim a sua demanda. Uma das áreas onde se espera este aumento de demanda é na produção de metil-metacrilato (MMA).

Para que isto ocorra estima-se que o preço do ácido itacônico deva estar numa faixa de US\$1000-1200 ton⁻¹. (WEASTRA, 2011).

A China é o principal produtor deste ácido, tendo alguns pequenos produtores na Índia, sendo que a principal empresa fora destes dois países é a norte-americana Itaconix (figura 22) (WEASTRA, 2011). A produção em 2011 foi estimada em 41.400 ton e o valor do mercado foi estimado em \$74,5 milhões de dólares com uma expectativa de crescimento com uma taxa anual composta de 22,3% de 2010 até 2020 (WEASTRA, 2011). Segundo estudos feitos pela Global Market Insights¹⁸, publicado em setembro de 2016, o valor de mercado do ácido itacônico foi de mais de US\$75mi., e houve uma revisão da expectativa de crescimento, que passou para uma taxa anual

¹⁸ <https://www.gminsights.com/industry-analysis/itaconic-acid-market> Acessado em 9 de jul. de 2017

composta de 16,8% de 2016-2024. A figura 23 ilustra a expectativa de crescimento do mercado do ácido itacônico.

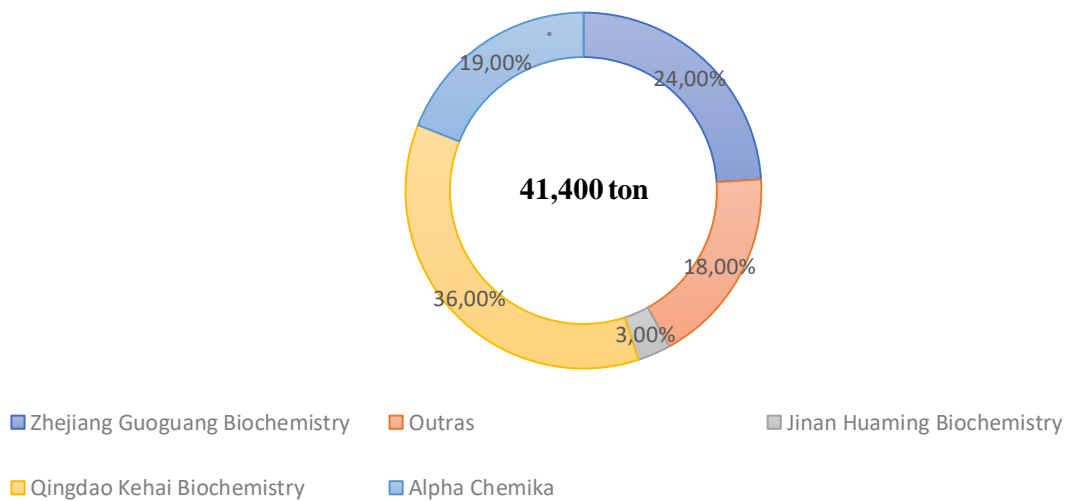


Figura 22 Principais produtores do ácido itacônico em 2011 (WEASTRA, 2011)

Conforme se pode observar na figura 23 e já citado anteriormente, um dos principais derivados do ácido itacônico com maior expectativa de crescimento é o metil metacrilato (MMA). O MMA é um produto que atualmente já é utilizado pela indústria, devido a sua capacidade de polimerização e copolimerização, tendo como principal aplicação em poliacrilatos.

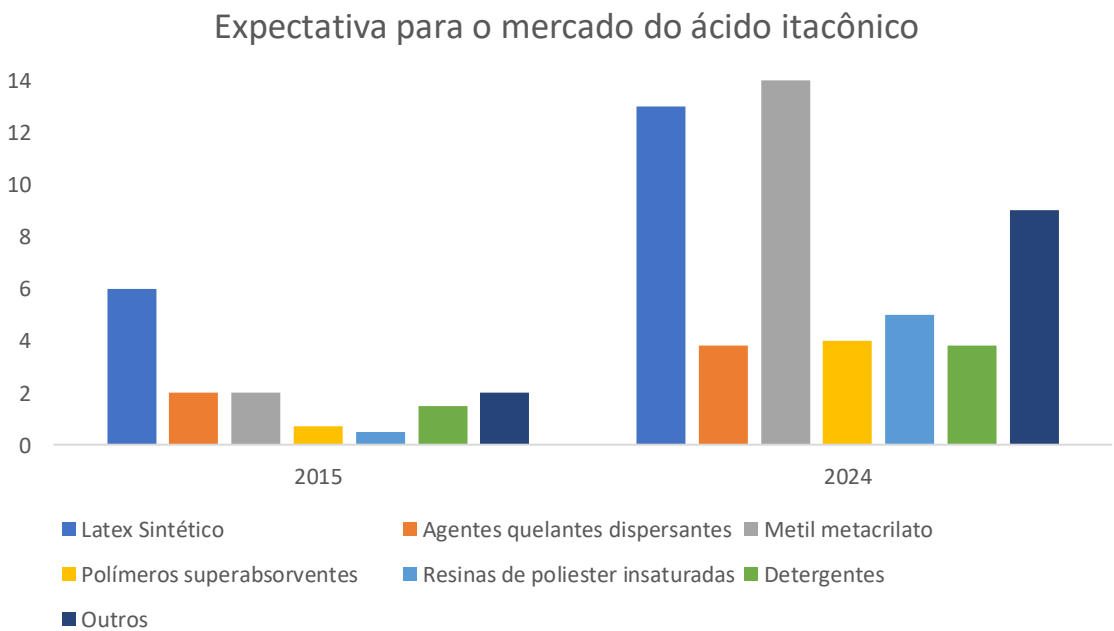


Figura 23- Expectativa de crescimento do mercado (milhões de dólares) (GLOBAL MARKET INSIGHTS, 2016)

A demanda global pelo MMA é superior a 3,2 milhões de toneladas¹⁹, esperando-se que a demanda aumente ainda mais, potencializada pela utilização de telas planas (WEASTRA, 2011).

A forma convencional de produção do MMA é por meio da reação entre o ácido cianídrico e acetona a fim de produzir acetona cianidrina, que depois sofre uma desidratação, hidrólise e esterificação a fim de formar o MMA sendo esta rota conhecida como rota ACH. Apesar desta forma de produção ser econômica há uma grande produção de bissulfato de amônia como coproduto, sendo cerca de 1,2 tonelada para cada tonelada de MMA produzido. Além disto, esta rota utiliza HCN que é altamente tóxico. Devido a esses pontos há um grande interesse por rotas alternativas de produção. Atualmente existem, ao menos, cinco rotas principais, mas nenhuma que utilize fontes renováveis de produção (WEASTRA, 2011).

A partir deste cenário, busca-se uma forma de produzir o MMA de maneira mais “verde”, assim o desenvolvimento de uma rota que utilize o ácido itacônico pode ser uma boa forma de tornar o processo de produção melhor para o meio ambiente. Neste sentido, a Lucite Internacional (subsidiária da Mitsubishi Rayon) já patenteou um processo que produz o MMA partindo do ácido itacônico. E atualmente busca desenvolver o processo de fermentação para produzir o ácido, pois tem como objetivo produzir o MMA a partir de matérias-primas renováveis (WEASTRA, 2011).

O MMA é um químico importante e pode representar um dos principais mercados para o ácido itacônico. Porém, ainda não se tem certeza sobre qual rota para chegar ao MMA por matérias-primas renováveis irá vencer a corrida e um dos pontos que o ácido itacônico precisará superar é a necessidade de redução de seu preço, pois este ainda é considerado elevado para tornar economicamente viável a produção do MMA a partir dele. Há uma expectativa que até 2020 a produção através do ácido itacônico consiga substituir 9,25% da produção do MMA a partir da acetona cianidrina (WEASTRA, 2011).

Através da figura 23 pode-se observar uma segunda classe de produtos onde há uma grande expectativa de crescimento que são as resinas de poliésteres insaturadas (RPIs). As RPIs são produzidas por meio da policondensação de ácidos

¹⁹ Dado de 2011

dicarboxílico com glicóis, sendo que suas propriedades irão depender do tipo de ácido e glicóis utilizados, além da proporção entre eles. O principal químico utilizado na produção é o anidrido maleico, devido à similaridade estrutural com o ácido itacônico, este é um campo que apresenta uma grande oportunidade para o itacônico, apesar de não ser um substituto *drop-in* (WEASTRA, 2011).

Estes materiais são os tipos de resinas mais utilizados em compósitos, compreendendo mais de 70% das resinas termo enriquecidas, sendo utilizadas para produção de fibras plásticas reforçadas e materiais de preenchimento não-reforçados. Devido à facilidade de produção, as RPIs apresentam grande aplicação em processos de manufaturas, sendo bem conhecidas nas indústrias marítimas e automotivas e também na produção de laminas para turbinas eólicas(WEASTRA, 2011).

Um dos maiores produtores de RPIs, a DSM está focada na produção das resinas a partir do ácido itacônico, planejando a sua comercialização a curto prazo (WEASTRA, 2011). A DSM na busca por uma rota totalmente renovável, em 2012 publicou uma patente sobre a produção de poliésteres a partir do ácido itacônico (SZKUDLAREK et al., 2012).

Outro mercado chave para o desenvolvimento do ácido itacônico é o de polímeros superabsorventes (PSA). Este tipo de polímero apresenta como principais características a hidrofiliicidade. Todavia, devido a propriedades físicas, quando entram em contato com a água esta classe de polímeros aumenta de volume a fim de absorver-la, mas não são solúveis. Eles tem como seu principal ponto positivo a absorção de água e outras soluções aquosas, sendo usados em fraldas e produtos de higiene (WEASTRA, 2011).

Atualmente, os PSAs são produzidos a partir da polimerização ligeiramente reticulada do ácido acrílico, uma vez que este apresenta a melhor razão entre performance e o custo de produção. A polimerização do ácido itacônico em ácido politacônico produz um polímero com propriedades similares ao ácido poliacrílico. Com isso, o ácido politacônico, produzido a partir de fontes renováveis, se apresenta como um substituto interessante ao ácido poliacrilato produzido a partir do petróleo (WEASTRA, 2011).

Em 2011, a demanda global estimada de PSA, obtidos por meio do ácido acrílico, foi de 1.609.300 ton. Neste mesmo ano a produção do polímero a partir do ácido itacônico foi estimada em 3.080 ton., havendo uma expectativa para 23.916 ton. até o ano de 2020, sendo esperado uma substituição de menos de 2% do ácido acrílico por ácido itacônico na produção de PSA até o ano de 2020. Este fato se explica devido as empresas que produzem estes tipos de polímeros estarem trabalhando no desenvolvimento da produção do ácido acrílico por meio de fontes não fósseis, pois assim o ácido produzido seria um substituto *drop-in* (WEASTRA, 2011).

Um dos principais *players* no desenvolvimento do ácido itacônico para produção de PSAs é a Itaconix. Entretanto, a empresa não visa aplicações dos seus polímeros na substituição dos ácidos poliacrílicos, tendo como objetivo a busca por novas aplicações do ácido politacônico (WEASTRA, 2011). Através do site da empresa percebe-se que ela mudou seu foco e atualmente visa a produção de agentes quelantes²⁰.

Nesta seção foram apresentados alguns produtos derivados do ácido levulínico e itacônico. Para o ácido levulínico percebe-se uma maior oportunidade no setor de combustíveis, principalmente na produção do GVL e seus derivados. Outra oportunidade é a sua utilização como substituto do bisfenol A. Em relação a oportunidade da produção do DALA, há ainda a necessidade de redução dos custos para que o composto não fique restrito a mercados de herbicidas de alta seletividade e ao tratamento de câncer, podendo então alcançar outros mercados. Para o ácido itacônico as principais oportunidades envolvem a produção de polímeros que possam ser substituintes de polímeros que já existem no mercado (metacrilato, resinas de poliésteres insaturadas e polímeros superabsorventes), porém que são produzidos por meio de fontes fósseis. A partir desses dados apresentados é possível inferir que a apesar dessas c]moléculas serem classificadas como químicos não *drop-in*, elas podem dar origem a derivados que são considerados *drop-in*.

²⁰ Agentes quelantes: são substâncias químicas orgânica ou inorgânicas que se ligam a metais íons metálicos evitando assim sua precipitação ou absorção, sendo o mais comum é o EDTA.

6.2 Principais Atores

Conforme descrito no capítulo 3, a seleção dos atores foi feita conforme o segundo critério: estágio de desenvolvimento tecnológico e o nível das informações disponível para análise. Assim três empresas produtoras do ácido levulínico (Langfang Hawk Technology & Development Co. Ltd, GF Biochemicals e Biofine LLC) foram selecionadas e duas produtoras do ácido itacônico (Zhejiang Guoguang Biochemistry Company, Ltd, Itaconix). Esta seção visa a exploração das empresas, observando as matérias-primas utilizadas em seus processos, tecnologia de produção, escalas de produção e grau de desenvolvimento da tecnologia, produtos, mercados alvo e parcerias. Vale ressaltar que para alguns atores não foi possível encontrar todas as informações desejadas.

6.2.1 Ácido Levulínico

LANGFANG HAWK TECHNOLOGY & DEVELOPMENT CO., LTD

A Langfang Hawk Technology & Development Co., Ltd é uma empresa chinesa fundada em 1992, dona de dois centros de pesquisa e desenvolvimento, quatro plantas subsidiárias e uma planta piloto multifuncional (LANGFANG HAWK, ano). Como a empresa em seu *website* apresenta 4 diferentes classes de produtos (ácido levulínico, iniciadores de azo-polimerização, dimetil sulfito e outros produtos) acredita-se que cada planta deva ser dedicada para cada um dos quatro grupos de produtos e a planta multifuncional seja voltada para produção do que eles classificam no site como “novos produtos”.

Segundo uma matéria publicada no site *Biofuels Digest*²¹, a subsidiária da empresa que produz o ácido levulínico foi fundada em 2002, tendo uma capacidade de produção anual de 3.000 ton. A empresa utiliza como matéria-prima o furfural e o processo de produção é através de catálise inorgânica.

A companhia, além de comercializar o ácido levulínico, também comercializa seus derivados: α -angélica-valoractoma, γ -valoractoma, metil-levulinato, etil-

²¹ <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/05/17/levulinic-acid-as-a-new-platform-for-green-chemistry-the-digests-multi-slide-guide-to-gf-biochemicals/5/> Acessado em 04 de jul. de 2017

levulinato, propil-levulinato, butil-levulinato, cálcio levulinato, sódico levulínato ácido difenólico (LANGFANG HAWK, ano).

Não foram encontradas as parcerias da empresa.

GF BIOCHEMICALS

A GF Biochemicals é a única empresa que produz ácido levulínico em escala comercial a partir da biomassa. Em 2008 a companhia foi fundada por Pasquale Granata e Mathieu Flamini, tendo o nome de Green Future. Em 2013 a empresa mudou o nome para GF Biochemicals e teve a entrada de executivos oriundos da DSM e de outras empresas químicas (SPECIALITY CHEMICALS MAGAZINE, 2015). Desde a sua fundação, a GF Biochemicals declara ter conseguido demonstrar avanços tecnológicos a partir de sua planta de demonstração em Caserta (Itália), em parceria com a Universidade de Pisa e a Universidade Politécnica de Milão (GFBIOCHEMICALS, ano).

A produção comercial começou em julho de 2015 com uma capacidade de 1.200ton. Em 2017 a capacidade será aumentada para 10.000ton²², e entre 2020-2025, segundo a empresa, há uma previsão de uma nova expansão, o que fará com que a planta apresente escala global com capacidade de produção anual de 50.000ton. (GFBIOCHEMICALS, ano).

De acordo com o site Green Chemicals (GUZMAN, 2015), a produção da empresa utilizava amido de milho como matéria-prima. Em 2016 houve uma mudança para o uso de biomassa celulósica como: resíduos de madeira, grama, palha de trigo. (GFBIOCHEMICALS, ano), indicando a busca pela flexibilidade de matéria-prima em seu processo de produção. Conforme já abordado no capítulo 4, este tipo de biomassa requer um pré-tratamento antes da conversão, assim a GF Biochemicals utiliza um pré-tratamento com ácido e aquecimento (BRIAN D. MULLEN, DORIE JANINE YONTZ, 2012). Não foram encontradas evidências do licenciamento desta tecnologia.

²² Ainda não evidências de que esta expansão esteja em operação.

Em seu site²³, a empresa se diz inovadora por utilizar em seu processo um único reator diferenciado, capaz de processar diferentes tipos de biomassa. O processo de produção consiste em uma etapa de pré-tratamento através de hidrólise ácida para separação dos açúcares C5 e C6. O reator GFB (tipo batelada) é carregado com ácido inorgânico e aquecido até 160°C. A proporção dos açúcares não pode ser superior a 5% do peso da mistura gerada. O ácido levulínico é produzido termomecanicamente a alta temperatura e pressão. O sistema é resfriado e separa-se as frações sólida e líquida. Os processos de separação e purificação não são informados pela empresa. Uma das patentes da empresa, a patente US 9598341 B2, *Process to prepare levulinic acid*, a mesma cita que a separação se dá através de extração por solvente, utilizando preferencialmente solventes orgânicos. A GF Biochemicals afirma²⁴ ter desenvolvido uma nova tecnologia para conversão e

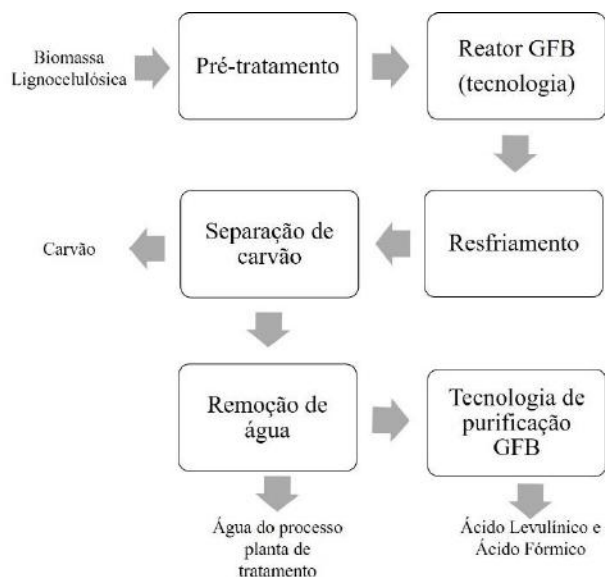


Figura 24 - Esquema de produção da GF Biochemicals (GFBIOCHEMICALS, [s.d.])

purificação do ácido levulínico, através de um processo contínuo onde há produção de ácido fórmico e carvão como coprodutos, sendo estes recuperados e separados posteriormente (figura 24). O rendimento deste processo é cerca de 50-60% (FITZPATRICK, 1990; SPECIALITY CHEMICALS MAGAZINE, 2015).

O processo em geral apresenta uma baixa pegada de carbono, segundo a GF Biochemicals, e quando a planta estiver com altas taxas de ocupação será capaz de

²³ <http://www.gfbiochemicals.com/technology/>

²⁴ <http://www.gfbiochemicals.com/technology/>

utilizar o carvão coproduzido para substituir o uso atual de gás natural que trará vantagens econômicas já que reduzirá os gastos com aquisição de energia. O seu processo também forma como coproduto o ácido fórmico que ainda não tem seu mercado explorado pela empresa. Além disto, a companhia visa a longo prazo valorizar os vapores ricos em açúcares C5 que são produzidos (SPECIALITY CHEMICALS MAGAZINE, 2015).

Em 2016 a GF Biochemicals adquiriu a Segetis, empresa fundada em 2000, nos Estados Unidos, para desenvolver tecnologias para obtenção do ácido levulínico e seus derivados com aplicações em diversos segmentos de mercado (biopolímeros, agroquímicos, fragrâncias, cuidado pessoal e limpeza) (SEGETIS, ano) (LANE, 2016a). A Segetis recebeu recursos em torno de \$40 milhões de fundos de *venture capital*: Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) Ventures, Khosla Ventures, Malaysia Life Science Capital Fund, DSM Venturing, e PNB Equity Resource Corporation Sdn Bhd, o que reforça a sua importância na corrida pelo desenvolvimento do ácido levulínico. Apesar dos poucos anos de fundação, sua posição no mercado de produtos de base renovável já era considerada estratégica, tanto que houve rumores de uma possível parceria com a DSM ou de até mesmo de uma aquisição pela mesma (LANE, 2016a).

A aquisição da Segetis confere vantagens à GF Biochemicals por duas razões: a primeira, uma vez que a GF Biochemicals ganha uma maior facilidade de acesso ao mercado norte-americano, que foi apontado como principal consumidor de derivados do ácido levulínico. Na aquisição está inclusa a marca Javelin de cetais levulínicos, e isto é considerado pela GF um ponto de aceleração da sua entrada no mercado de derivados de ácido levulínico naquele país. A segunda é que a Segetis, dona de mais de 50 patentes e com mais de 200 pedidos de patentes ao redor do mundo, permite à GF Biochemicals o acesso a tecnologias para produção de derivados do ácido levulínico (LANE, 2016a), que permitirá uma trajetória de crescimento baseada não apenas na venda do intermediário, mas também na comercialização de produtos de maior valor agregado.

Além desta aquisição a GF Biochemicals faz parte do projeto GreenSolRes que tem como objetivo desenvolver a produção e o mercado do ácido levulínico. Este projeto é um consórcio formado entre a GF Biochemicals, Henkel KGaA, RWTH

Aachen, LIKAT, SYNCOM, HYBRID e VITO. Além dos parceiros industriais, o consócio conta com duas universidades e um centro de pesquisa e desenvolvimento com recursos financiados pelo projeto "Bio-based Industries Innovation action - Demonstration" dentro do Programa EU's Horizon 2020²⁵ (GREENSOLRES, ano).

Em 2017, foi anunciado que a empresa tem planos de junto com a empresa americana American Process Inc. (API) para a construção de um biorrefinaria para processamento de matérias-primas celulósicas, nos Estados Unidos, com uma capacidade de produção anual de 200.000 ton. Este acordo entre as empresas explora a sinergia que há entre ambas, pois as duas dominam as tecnologias de conversão de biomassa em químicos de seus interesses. A GF Biochemicals visa com este projeto a produção não só do ácido levulínico, mas também produzir polióis, ésteres, solventes e plastificantes. A API tem como objetivo produzir nesta biorrefinaria etanol, produtos nanocelulósicos e açúcares.

BIOFINE TECHNOLOGY LLC

Em 1987, foi fundada a *Biofine Inc.* como uma empresa de tecnologia que detinha patentes de tecnologias para produção de ácido levulínico e seus derivados. Em 1994, a *Biofine* recebeu incentivos financeiros na forma de *grants* do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para a construção de uma planta em escala de demonstração em *South Gleen Falls, NY* com capacidade de 1ton. por dia, tendo esta planta operado por dez anos. Em 2005, a *Biofine* se tornou *Biofine Technologies LLC*, uma *joint venture* com uma empresa de serviços de petróleo e energia. Em 2017, a empresa construiu uma nova planta em escala piloto em parceria com a Universidade de *Maine* em *Old Town, ME* (BIOFINE TECHNOLOGY LLC, ano). Esta planta custou a empresa e a universidade cerca de US\$200.000.

A planta da Biofine Technology LLC, está localizada em uma região onde havia algumas indústrias produtoras de papel. Entretanto, nos últimos três anos, mais da metade das empresas dessa região fecharam, criando um excedente de produção de

²⁵ O Horizon 2020 é o maior programa de apoio à inovação entre países da comunidade europeia, responsável pelo financiamento de projetos em diversas áreas, entre estas a bioeconomia.

madeira. Como o processo Biofine também pode utilizar madeira ou seus rejeitos como matéria-prima, a empresa viu uma oportunidade. O presidente da Biofine, Stephen Fitzpatrick, declarou que todos os lugares onde há uma indústria de papel, também seriam bons locais para instalação de suas unidades (TUX TURKEL, 2017).

A empresa aponta algumas áreas em que considera que o seu processo pode apresentar diferenciais que são em relação à matéria-prima e tecnologia de conversão. Na matéria-prima é devido ao fato do processo apresentar flexibilidade ao tipo de biomassa utilizada, qualquer *input* com celulose suficiente e sem excesso de cinzas é considerado uma matéria-prima em potencial. Apesar disto, há uma maior chance da mesma utilizar madeira ou seus resíduos em sua planta, devido ao fato de que próximo a sua localização há disponibilidade deste insumo. Em relação à tecnologia de produção, a empresa considera como vantagem o fato de seu processo só utilizar aquecimento, evitando desafios que são enfrentados por outras tecnologias de conversão de biomassa ao ácido levulínico (BIOFINE TECHNOLOGY LLC, ano). O processo Biofine, conforme já citado no capítulo de tecnologias, apresenta como diferencial dois reatores em série, sendo o primeiro responsável pela conversão da biomassa em HMF, e este transformado em ácido levulínico, no segundo reator. Esta configuração de reatores minimiza a formação de coprodutos e facilita o processo de separação (DE SOUZA; MIRANDA; LUQUE, 2014). A empresa não divulgou quais tecnologias são utilizadas na etapa *downstream*.

A empresa não divulgou quais produtos tem interesse em comercializar. Através da reportagem publicada no Portland Press Herald (TUX TURKEL, 2017), é possível inferir que a Biofine LLC tem interesse nos segmentos de produção de diesel e querosene de aviação.

Não foram encontradas empresas parceiras, mas atualmente, segundo o *website Biofuels Digest*²⁶, a empresa está buscando investidores para aumentar a sua escala de produção.

²⁶ <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/05/04/biofine-seeking-investors-to-scale-up-wood-based-biofuel-technology-in-maine/> Acessado em 15 de ago de 2017

6.2.2 - Ácido Itacônico

ZHEJIANG GUOUGANG BIOCHEMISTRY COMPANY, LTD.

A Zhejiang é uma companhia chinesa que produz o ácido itacônico, localizada na cidade de *Quzhou*, que fica na interseção de três províncias (*Zhejiang, Fujian, Jiangxi*). A empresa foi fundada em 1994 e em 1995 foi autorizada a cuidar de forma independente de suas importações e exportações, podendo exportar para outras regiões da Ásia, e outros continentes como Europa, América do Norte e do Sul. Atualmente a empresa exporta 75% de sua produção (ZHEJIANG GUOUGANG BIOCHEMISTRY, 2015).

O processo de produção utiliza a fermentação biológica com uma produção anual de 15.000 ton, havendo uma previsão de aumento de sua capacidade para 20.000 ton, porém não foi divulgado quando esta expansão irá acontecer. A empresa afirma que fez avanços consideráveis em sua produção, utilizando fontes renováveis e medidas que visam a economia de energia, redução de emissões de poluentes e proteção ambiental. Em 2008, a empresa ganhou um prêmio por apresentar a produção mais limpa de sua província (Provincial Cleaner Production Achievements Enterprise) concedido pelo órgão local de proteção ambiental. Além disto, a empresa afirma que sua produção é certificada conforme a ISO9001 (sistema de qualidade de gestão) (ZHEJIANG GUOUGANG BIOCHEMISTRY, 2015).

A Zhejiang Guoguang Biochemistry, além de possuir sua planta industrial, é dona de um centro de P&D no mesmo distrito chinês. O projeto do ácido itacônico apresenta apoio do fundo nacional de inovação chinês. A empresa não produz somente o ácido itacônico, mas também alguns de seus derivados como anidrido itacônico e dibutil itaconato. Além disto, há produção de dois outros produtos que não são derivados do ácido: L-treonina e sódio glutamato (ZHEJIANG GUOUGANG BIOCHEMISTRY, 2015).

ITACONIX

A empresa está situada na cidade de *Startham, New Hampshire*, tendo sido fundada em 2008, por um professor de ciências dos materiais da universidade de *New Hampshire* e presidente do *Kensington Research Inc* (WEASTRA, 2011). Em 2016 a Itaconix Corporation foi adquirida pela Revolymer por 7 milhões de dólares. A Revolymer é empresa inglesa, de capital aberto com sede em Londres com o foco nos mercados de higiene pessoal, limpeza domiciliar e industrial; e cuidados com a saúde pessoal. Após a aquisição pela Revolymer, a empresa passou a se chamar Itaconix e mudou sua sede para Londres (ITACONIX, 2017a; MCGUIGAN, 2016; REVOLYMER, 2015).

Conforme apresentado pelo relatório *Determination for a Market Potencial for Selected Platform Chemicals* (WEASTRA, 2011) que explora mercados potenciais para o ácido itacônico, a Itaconix tinha como foco o desenvolvimento de novas aplicações ao ácido politacônico. A Revolymer viu a aquisição da Itaconix Corporation como uma oportunidade de acesso aos produtos da empresa, que se constituem como insumos para os produtos de seu portfólio. Por exemplo, o sódio politaconato pode ser utilizado em produtos do segmento de cuidados pessoais da Revolymer, e os produtos Itaconix DSP e Itaconix CHT nos produtos voltados para o segmento de cuidados para casa no portfólio da Revolymer. Após a aquisição da Itaconix pela Revolymer, uma espécie de integração para trás, parece clara a priorização de mercados de maior valor agregado (ITACONIX, 2017b)

Diferentemente da maioria das empresas chinesas produtoras do ácido itacônico, a Itaconix não comercializa o ácido itacônico, atuando somente nos mercados de seus derivados. A empresa produz em sua planta o ácido necessário para as conversões de seu interesse. Não há informações de que a empresa utiliza biomassa lignocelulósica como matéria-prima. Em seu processo de produção, a Itaconix utiliza um fungo preferencialmente do gênero *Aspergillus*, podendo ser o *A. terreus*, *A. itaconicus*, *A. niger*. Mas não se limita a este gênero já que outros também podem ser utilizados outros como o *Usilago zeae*, *Helicobasidium mompa*, *Candia* (levedura) e *Pseudozyma antarctica*. Seu processo de separação consiste em uma extração por solvente, onde é utilizada uma base de Lewis hidrofóbica (como uma amina terciária) (ITACONIX, 2012). A planta da empresa já está em escala comercial

e há uma previsão de investimentos em 2017, segundo o relatório anual da empresa, para aumentar a capacidade atual de produção. A empresa também declara a busca de parceiros para terceirização da produção de derivados do ácido itacônico, exceto para o politaconato. (ITACONIX, 2017b).

Atualmente, a Itaconix visa os seguintes setores para seus polímeros polifuncionais: quelantes (onde apresenta como benefícios condicionamento de água, amaciamento e tratamento), encapsulamento (onde os benefícios seriam estabilização e entrega dos ativos de interesse) e polímeros para cosméticos para cabelo (onde a diferenciação seria a obtenção do produto através de fontes renováveis). A empresa enxerga que todos estes nichos de mercados somam pelo menos \$1,4bilhão de dólares.

A Itaconix entende que para um desenvolvimento de mercado mais rápido é necessário criar parceiras com empresas que possam aplicar seus produtos em suas linhas de produção. Assim, a empresa estabeleceu parceiras com a AkzoNobel e a Croda para a venda de seus polímeros especiais e com a OCI Partners LP e Solvay para comercializar o seu segmento de polímeros para encapsulamento (figura 25) (ITACONIX, 2017a).

No início de 2017, a Itaconix assinou com a AkzoNobel um acordo para o desenvolvimento e comercialização de polímeros de base renovável. Conforme acordado entre as empresas, a AkzoNobel desenvolverá aplicações para os polímeros da Itaconix para sua comercialização nos setores de revestimentos e construção e a Itaconix fornecerá seus polímeros produzidos a partir da fermentação. A parceria entre a Itaconix e a Croda visa principalmente o aumento do fornecimento mundial do zinador, um aditivo para remoção de odores (BIOPLASTICS MAGAZINE, 2017; CHEMICALS-TECHNOLOGY, 2017; HAAS, 2017). A parceria com a Solvay é herdada da Revolymer, que em 2015, licenciou sua tecnologia de encapsulamento utilizando sódio percarbonato para formulações de produtos líquidos (REVOLYMER; SOLVAY, 2015). Além dos parceiros comerciais, a empresa declara a sua intenção de buscar parceiros para licenciamento de sua tecnologia visando o crescimento de seus negócios.

	Produtos	Parceiros
Polímeros Especiais	Itaconix®DSP™ - Quelante - Lavanderia Itaconix®CHT™ - Quelante - Lava-louça Itaconix®ZINADOR™ - Remoção de odores Itaconix®TSI™ - Inibidor Itaconix®BIOLIFT™ - Ésteres derivados RevCoat™ Bond - Promotor de adesão – Selantes RevCare™ NE 1005 - Polímeros para cuidados com cabelo	• AkzoNobel • CRODA
Encapsulamento	Licenças para Percarbonato – Solvay, OCI Linça PAP – Solvay Tecnologia RevCap™ - Encapsulamento de fragrâncias	• SOVAY • OCI PARTNERS LP

Figura 25 - Produtos comercializados pela Itaconix para seus parceiros comerciais (ITACONIX, 2017a)

6.3 Discussão dos Atores

Com base nos dados levantados nas seções 6.2, pode-se montar um quadro resumo comparativo (figura 26), onde apresenta-se cada empresa e as principais informações disponíveis sobre: localização, matéria-prima, tecnologia, mercados, estágio de desenvolvimento, capacidade de produção e seus parceiros.

No caso do ácido levulínico das sete empresas identificadas inicialmente, somente três passaram à etapa de análise. Sendo que as outras quatro foram descartadas devido à falta de informações ou por estarem em escala laboratorial. A produção mundial de ácido levulínico não está restrita a essas empresas, existem algumas empresas chinesas de pequeno porte que o produz (não necessariamente utilizando fontes renováveis como matéria-prima), porém essas não foram consideradas, pois não foi possível encontrar qualquer informação sobre qualquer uma delas.

Dentre as que passaram para a etapa de análise nem todas já alcançaram a escala comercial de produção, a Biofine LLC ainda busca parceiros para aumentar sua escala de produção. Este é o maior obstáculo para empresa, segundo o seu atual presidente, Stephen Fitzpatrick. As outras duas empresas já estão em escala comercial. Em 2015 havia uma expectativa de que a demanda pelo ácido levulínico, em 2020, fosse um pouco menor que quatro mil toneladas, o que somente com a produção dessas duas empresas já se poderia atender a demanda global. Mas a GF

Biochemicals, por exemplo, enxerga que a demanda pelo ácido em questão deverá ser muito maior, uma vez que existem planos para aumentar sua capacidade de produção para cinquenta mil toneladas entre 2020 e 2025. Vale ressaltar que esta expansão muito provavelmente estará condicionada ao desenvolvimento de novos mercados e aplicações, assim como a redução dos custos de produção.

Em relação às matérias-primas, somente a empresa chinesa não utiliza biomassa diretamente, utilizando furfural. É provável que este furfural seja proveniente do pré-tratamento da biomassa, vindo da fração hemicelulósica, uma vez que o furfural pode ser obtido por meio de uma desidratação, em meio ácido de açúcares C5, embora não haja informações que possam comprovar tal hipótese. As outras duas empresas (Biofine LLC e GF Biochemicals) utilizam a biomassa lignocelulósica como matéria-prima, uma escolha que reflete a possibilidade de utilização de resíduos de outras indústrias, o que pode reduzir os custos de aquisição no futuro.

Ambas as empresas, Biofine e GF Biochemicals utilizam diretamente a biomassa em seus processos e afirmam que são capazes de processar qualquer tipo de biomassa, desde que esta apresente uma quantidade suficiente de celulose, sendo este um ponto em comum entre elas. As empresas tentam, portanto, buscar flexibilidade no uso da matéria-prima, o que pode trazer no futuro maiores possibilidades de expansão para a produção do ácido.

Em relação à tecnologia, o principal ponto que as diferencia é em relação ao tipo de reator utilizado. Enquanto a GF Biochemicals apresenta um único reator, onde neste os açúcares provenientes do pré-tratamento são convertidos no ácido levulínico, a Biofine utiliza dois reatores em série para conversão dos açúcares no ácido orgânico de interesse. No primeiro, os açúcares são convertidos em HMF, e este alimenta um outro reator em série que o transforma no produto desejado. O rendimento obtido pela Biofine é ligeiramente maior que o da GF Biochemicals, mas isto não é evidência suficiente para provar que a tecnologia desenvolvida pela Biofine seja superior à da GF Biochemicals, pois outros parâmetros devem ser levados em conta: como o custo de produção, além do tempo para se produzir uma mesma quantidade de produto.

Os processos *downstream* constituem outro ponto em comum entre as empresas que utilizam biomassa lignocelulósica como matéria-prima. As duas utilizam

a extração por solvente como principal técnica, ainda que o tipo de solvente utilizado por elas não apresente as mesmas características, mas de todas as técnicas esta é considerada por ambas a mais adequada para seus processos.

Em relação aos mercados cada ator busca segmentos diferentes. A GF Biochemicals visa principalmente o mercado de precursores de poliois, plastificantes e solventes e com a aquisição da Segetis ela provavelmente se lançará ainda mais para os cetais e ésteres derivados. Apesar disto, a GF Biochemicals entende que a principal oportunidade do mercado do ácido levulínico está na produção do GVL, fortemente ligado ao mercado de combustíveis. Ou seja, a empresa parece apostar em uma diversidade de mercados, passando por mercados de grande volume, assim como de especialidades. A Biofine LLC apesar de não deixar muito claro os mercados pretendidos, através de reportagens ligadas à empresa, pode-se perceber um certo interesse da companhia pela produção de diesel e combustível para aviação.

A única empresa que até o momento divulgou parcerias foi a GF Biochemicals, sendo uma parceria com a API para construção de uma nova biorrefinaria que beneficiaria ambas as empresas. Esta será localizada nos Estados Unidos já que este se apresenta como o principal mercado consumidor do ácido levulínico. Além disto, a produção do ácido nos Estados Unidos é importante para suprir a planta da Segetis de maneira mais eficiente para a produção dos derivados. Uma vez que a sede da Segetis é no EUA, enquanto a planta da GF Biochemicals está na Itália. Pode-se afirmar que a aquisição da Segetis representou um marco importante na trajetória de desenvolvimento e estruturação de oportunidades da GF Biochemicals. Entende-se que a ausência de parcerias declaradas com atores relacionados às aplicações indique ainda um estágio de desenvolvimento ainda incipiente.

Em relação ao ácido itacônico, inicialmente foram identificadas 22 empresas que o produzem. Destas, somente duas passaram para etapa de análise, sendo o principal motivo da exclusão a falta de informação sobre as empresas. A maioria é de origem chinesa e não apresenta *websites* ou existem notícias sobre elas. Das duas que passaram para a etapa de análise tem-se uma chinesa e uma de origem norte-americana, porém que foi comprada por uma empresa inglesa.

Todas as empresas que foram selecionadas estão em escala comercial. Conforme indicado na seção 6.1.2 a Zhejiang Guoguang Biochemistry foi em 2011 a segunda produtora do ácido. A Itaconix, apesar de não divulgar sua capacidade de produção, apresenta um papel fundamental neste mercado, pois é a única empresa produtora do ácido em larga escala fora da China e de capital aberto, fazendo com que o acesso a suas informações mais fáceis ajudando na compreensão de seu mercado.

Como a Zhejiang Guoguang Biochemistry utiliza fermentação biológica como tecnologia para conversão da matéria-prima no produto de seu interesse, pode-se inferir que a mesma utiliza matéria-prima de fontes renováveis, embora não informe o tipo de matéria-prima. Um ponto comum entre as empresas é não haver relatos de que alguma delas utilize biomassa lignocelulósica como matéria-prima, assim pode-se inferir que todas partem de um tipo açúcar (glicose ou frutose). Isto pode ser explicado a partir de algumas hipóteses como o acesso ao açúcar a um preço competitivo e a falta de conhecimento suficiente sobre as tecnologias de pré-tratamento.

A tecnologia de produção é o outro ponto em comum entre as empresas, todas as duas utilizam a fermentação biológica como meio para produzir o ácido itacônico. Acredita-se que ambas utilizem fungos da mesma família, *Aspergillus*, pois este é o que apresenta os melhores rendimentos de produção.

Em relação aos produtos, há uma diferença entre as empresas. Enquanto a chinesa produz derivados mais simples (anidrido itaconico, dibuti itaconico, além do próprio ácido itacônico e outros dois produtos, L-treonina e sódio glutamato). A Itaconix não se coloca como comercializadora do ácido itacônico, mas sim de polímeros funcionais evidenciando seu foco nos mercados de produtos com maior valor agregado.

Referente a aplicação de seus produtos a chinesa não apresenta um mercado de interesse, só afirma que 75% de sua produção é destinada à exportação principalmente para os Estados Unidos e Europa. A Itaconix, por outro lado, já tem como objetivo substituir o uso de polímeros derivados de fontes não-renováveis pelos seus parceiros que apresentam aplicações semelhantes. Com um foco inicial nos

mercados de limpeza tanto para casa quanto industrial, além do segmento de cuidados pessoais. Sua parceria com a AkzoNobel ainda traz a oportunidade de novos mercados, pois o acordo entre as empresas visa a aplicação dos polímeros para utilização nos setores da construção civil.

Empresa	Localização	Matéria-Prima	Produtos	Tecnologias	Principais Etapas	Mercados	Estágio de desenvolvimento	Capacidade de produção (ton.)	Parceiros	Outras empresas ligadas
Ácido Levulínico										
LANGFANG HAWK TECHNOLOGY & DEVELOPMENT	CHINA	Furfural	α -Angélica-Valoractoma, γ -Valoractoma, Metil-Levulinato, Etil-Levulinato, Propil-Levulinato, Butil-Levulinato, Cálcio Levulinato, Sódico Levulinato, Ácido Difenólico	Catálise Inorgânica	Furfural → Conversão química para álcool furfúrico → Conversão química para produzir o ácido levulínico → Processos de separação e purificação → Recuperação do ácido levulínico produzido.	Não divulgado	Produção comercial	3.000	Não foram encontrados	Não foram encontrados
GF Biochemical	ITÁLIA	Biomassa celulósica	Ésteres derivados do ácido levulínico Cetais derivados do ácido levulínico	Catálise Inorgânica	Biomassa lignocelulósica → Pré-tratamento através de hidrólise ácida → Conversão do açúcar obtido em ácido levulínico (reator GFB) → Recuperação do ácido levulínico produzido por meio de extração por solvente.	Plastilizantes; Precursores de poliois; Solventes	Produção comercial	10.000	American Process Inc (parceria na construção de uma nova planta)	Segetis (empresa adquirida)
Biofine LLC	EUA	Biomassa celulósica	Ácido Levulínico	Biofine	Biomassa lignocelulósica → Pré-tratamento através de hidrólise ácida → Conversão do açúcar obtido em HMF (reator Biofine) → Conversão do HMF em ácido levulínico (fluxo contínuo) (reator Biofine) → Recuperação do ácido levulínico produzido por meio de extração por solvente.	Diesel e combustível para aviação	Demonstração Piloto	1 por dia Não divulgado	Ainda busca investidores	Não foram encontrados
Ácido Itacônico										
Itaconix	INGLATERRA	Fontes Renováveis	Polímeros derivados do ácido levulínico	Fermentação Biológica	Açúcar (preferencialmente glicose) → Conversão do açúcar em ácido itacônico (fermentação biológica) → Recuperação do ácido levulínico produzido por meio de extração por solvente.	Higiene, limpeza domiciliar e industrial e cuidados com a saúde pessoal	Produção comercial	Não divulgado	Akzo Nobel e Croda (parceiros comerciais), Solvay (parceria para licenciamento tecnológico) e OCI Partners LP	Revolymex (empresa que adquiriu a Itaconix)
ZHEJIANG GUOQUANG BIOCHEMISTRY COMPANY	CHINA	Fontes Renováveis	Ácido Itacônico Anidrido itacônico, Dibutil itaconato L-Treonina Sódio glutamato	Fermentação Biológica	Açúcar (preferencialmente glicose) → Conversão do açúcar em ácido itacônico (fermentação biológica) → Recuperação do ácido levulínico produzido.	Não divulgado	Produção comercial	15.000	Não divulgado	Não foram encontrados

Figura 26 - Quadro de resumo dos projetos de produção dos ácidos (elaboração própria)

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversos fatores têm impulsionado a substituição do uso de recursos fósseis como: poluição ambiental, crises econômicas e a volatilidade em seus preços. A partir destes impulsionadores, a indústria de fontes renováveis se mostra como uma alternativa para a substituição de fontes fósseis. O presente trabalho buscou analisar como está ocorrendo o desenvolvimento de dois químicos intermediários de base renovável, o ácido levulínico e o ácido itacônico, apontados em estudos anteriores como moléculas promissoras para o desenvolvimento da chamada Bioeconomia. Para isso, o estudo analisou as matérias-primas, as tecnologias de obtenção, o seu estágio de desenvolvimento, os mercados potenciais e os atores envolvidos, entendendo como se encontra o desenvolvimento destes químicos.

O primeiro ponto abordado como chave ao sucesso da referida indústria é a matéria-prima, sendo apontado o uso de biomassa como fonte de carbonos para substituir o uso de recursos fósseis na indústria. Dentre os diversos tipos de biomassa possíveis, a lignocelulósica é apontada como a principal matéria-prima a ser utilizada, pois não está ligada diretamente à produção de alimentos. Os processos de produção do ácido levulínico utilizam a biomassa lignocelulósica como material de partida. Além disto, todas as empresas afirmam que podem utilizar qualquer material lignocelulósico, desde de que este apresente quantidades de açúcar (após o processo de pré-tratamento) suficientes à conversão. Entretanto, a utilização da biomassa lignocelulósica demanda a superação de alguns desafios, como o desenvolvimento de técnicas para seu pré-tratamento. A matriz da biomassa lignocelulósica é complexa, assim é necessária uma etapa onde a mesma seja tratada a fim de disponibilizar os açúcares ao processo de conversão, elevando os custos de produção. No caso da tecnologia de pré-tratamento do ácido levulínico, há uma convergência entre as empresas pelo uso na utilização do pré-tratamento ácido. Apesar disto, a utilização da biomassa lignocelulósica ainda não tem sido observada. Durante a produção do ácido itacônico as empresas não partem de um material lignocelulósico e sim de açúcares, preferencialmente a glicose.

Ambas as tecnologias para os dois ácidos já estão no estágio comercial. Há uma grande variação nas escalas das plantas, mas todas afirmam terem alcançado a escala comercial e já comercializam os ácidos. Para o ácido levulínico não se

observou um domínio de algum tipo de tecnologia. O atual cenário ainda é de busca da melhor alternativa tecnológica, mostrando variedade no processo. A empresa GF Biochemicals aposta na utilização de um único reator, em que ocorreria a transformação do açúcar no ácido. Enquanto que a outra empresa (Biofine LLC) utiliza dois reatores em série, em fluxo contínuo, onde o primeiro converte o açúcar em HMF e depois sua conversão para o ácido levulínico.

O cenário da tecnologia de produção para o ácido itacônico demonstra a escolha pelo uso da fermentação biológica como um modelo de sucesso, pois todas as empresas utilizam esta conversão em seus processos de produção. Entre as diversas possibilidades de microrganismos os fungos do gênero *Aspergillus* aparecem como o principal, pois apresentam um rendimento maior em relação a outros microorganismos. Mas a escolha futura da espécie pode variar de acordo com a facilidade de acesso e custos para obtenção.

Em relação aos processos *downstream*, pôde-se perceber uma convergência exclusivamente entre as empresas produtoras de ambos os ácidos, que foram analisadas por este trabalho. Para o ácido levulínico, tanto a empresa italiana quanto a norte americana, utilizam a extração por solvente. Assim como a Itaconix (no caso do ácido itacônico) que emprega esta tecnologia a seu processo de manufatura, não utilizando nenhum das tecnologias destacadas no capítulo de tecnologias, apontadas nos artigos como opções de pré-tratamento.

O desenvolvimento dos mercados do ácido levulínico ainda se mostra bem tímido frente ao potencial apontado pelas empresas. Algumas empresas ainda não chegaram a escala comercial e mesmo as que já o alcançaram ainda apresentam uma baixa capacidade de produção. Ainda não há parcerias comerciais bem estabelecidas, atualmente é possível perceber um esforço de algumas empresas em buscar parceiros comerciais para comercialização de seus produtos, mas este movimento está no início.

O cenário do ácido itacônico não é muito diferente, neste há o predomínio de muitos produtores, porém estes são de pequeno porte e principalmente chineses. Dos que podem ser considerados principais, somente uma empresa busca a exploração de mercados de produtos de maior valor agregado. Pode-se perceber primeiro o

esforço da Itaconix a buscar parceiros que suportem o seu crescimento. A empresa também afirma que o licenciamento de sua tecnologia pode ser uma estratégia interessante para a expansão de seus negócios.

A figura 27 apresenta um comparativo entre os dois ácidos analisados neste trabalho que permite visualizar o seu estágio de desenvolvimento

	Semelhanças				Diferenças			
	Tecnologia de recuperação	Mercados e Aplicações	Escala de produção	Parceria entre as empresas	Matérias-primas	Tecnologia de conversão	Principais mercados	Localização dos produtores
Ácido Levulínico	Extração por solvente	Apresentam muitas oportunidades porém pouco desenvolvimento	Comercial	Existem parceiras, porém não muitas	Biomassa Lignocelulósica	Conversão química	Combustíveis	Não há uma concentração em um único lugar
Ácido Itacônico					Hexoses	Fermentação	Polímeros	China

Figura 27 - Semelhanças e diferenças entre os ácidos

Por fim, o desenvolvimento dos mercados de químicos intermediários é fundamental à viabilidade de toda cadeia de produção de diversos químicos finais. O seu desenvolvimento, portanto, mostra-se como chave para que inúmeras oportunidades de derivados possam se concretizar. O presente trabalho deixou claro que, tanto no ácido levulínico quanto no ácido itacônico, os esforços não se limitam à dimensão tecnologia. Questões relacionadas à matéria-prima e ao desenvolvimento de mercados e aplicações exigirão ainda esforços relevantes de estruturação para que estes químicos possam efetivamente ser considerados como promissores, o que pode ser superado através de parcerias. O atual estágio de desenvolvimento dos projetos analisados mostra que há ainda um árduo caminho pela frente.

A obtenção de dados deste trabalho se deu principalmente através da exploração de referências bibliográficas. Com isso, foram exploradas poucas patentes das empresas e não houve contato direto os atores. Sugestões para próximos trabalhos seriam: a exploração das patentes das empresas, a fim de se entender melhor como as tecnologias estão evoluindo, principalmente as tecnologias de

conversão dos ácidos em seus derivados que não foram abordadas neste trabalho. Além disto, buscar uma aproximação com as empresas, principalmente as que foram descartadas da análise por não se ter obtido informações suficientes objetivando a confirmação ou não das observações feitas sobre os mercados e aplicações dos dois ácidos. Sugere-se também uma análise de outros químicos intermediários de base renovável visando a compreensão da estruturação deste mercado de base renovável.

Referências Bibliográficas

ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 584, 2013.

ANTONETTI, C. et al. New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. **Catalysts**, v. 6, n. 12, p. 196, 2016a.

ANTONETTI, C. et al. New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid : From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. p. 1–29, 2016b.

ARAÚJO, C. R. DE et al. Estudo das rotas de hidrólise química e biológica para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos. **XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica - UNIFACS**, p. 40–57, 2013.

BERKEL, M. VAN. **Making Levulinic acid happen**. [s.l: s.n.].

BINDER, J. B. et al. Mechanistic insights on the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 765, 2010.

BIO-TIC. Overcoming hurdles for innovation in industrial biotechnology in Europe Aviation Biofuels. 2014.

BIOFINE TECHNOLOGY LLC. **No Title**. Disponível em: <http://biofinetechnology.com/?page_id=12>. Acesso em: 13 jun. 2017a.

BIOFINE TECHNOLOGY LLC. **Biofine Process Overview**. Disponível em: <http://biofinetechnology.com/?page_id=14>. Acesso em: 13 jun. 2017b.

BIOFINE TECHNOLOGY LLC. **Cellulosic Biodiesel**. Disponível em: <http://biofinetechnology.com/web_documents/final_presentation_for_aertc_may_1_2013.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2017.

BIOMASS, L. 24.1 Introduction. v. 20, p. 2–5, 2005.

BIOPLASTICS MAGAZINE. AkzoNobel signs cooperation agreement on biobased polymer technology with Itaconix. 30 jan. 2017.

BOMTEMPO, J. V. **O futuro dos biocombustíveis XIII: a matéria-prima como fator estruturante da indústria**. Disponível em: <<https://infopetro.wordpress.com/2012/07/30/o->

futuro-dos-biocombustiveis-xiii-a-materia-prima-como-fator-estruturante-da-industria/>.

Acesso em: 9 jul. 2017.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539, 2010.

BRIAN D. MULLEN, DORIE JANINE YONTZ, C. M. L. **Process to prepare levulinic acid** Estados Unidos, 2012. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US9598341>>

CHEMICALS-TECHNOLOGY. AkzoNobel signs joint development agreement with Itaconix. 31 jul. 2017.

CHERUBINI, F.; STRØMMAN, A. H. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 5, p. 548–561, set. 2011.

CHRISTENSEN, E. et al. Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 11, p. 5422–5428, 2011.

CLEXTRAL. **Extrusão Reativa**. Disponível em: <<http://www.clextral.com/pt-br/tecnologias-e-linhas/tecnologias-e-processos/extrusao-reativa/>>. Acesso em: 9 ago. 2017.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **O que é bioeconomia**. Disponível em: <<http://www.portaldaindustria.com.br/cni/canais/bioeconomia/o-que-e/>>. Acesso em: 7 ago. 2017.

DE, S.; SAHA, B.; LUQUE, R. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 108–118, 2015.

DE SOUZA, R. L. et al. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System. **Challenges**, v. 3, n. 2, p. 212–232, 2012.

DE SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. M.; LUQUE, R. Bio(chemo)technological strategies for biomass conversion into bioethanol and key carboxylic acids. **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2386, 2014.

DENG, L. et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into γ -valerolactone without using an external H_2 supply. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n.

35, p. 6529–6532, 2009.

DSM. **Levulinic Acid**, 2016. Disponível em: <<http://www.biobasedgarden.nl/wp-content/uploads/2016/12/Levulinic-Acid-Platform-9-Mar-16-DSM.pdf>>

EUROPEAN COMMISSION. Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe. **Communication**, p. COM(2012) 60 final, 2012.

FITZPATRICK, S. W. **4897497**Estados Unidos, 1990.

FITZPATRICK, S. W. **Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materialsUS Patent 5,608,105**, 1997. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US5608105>>

GF BIOCHEMICALS. **No Title**. Disponível em: <<http://www.gfbiochemicals.com/company/>>. Acesso em: 10 jun. 2017a.

GF BIOCHEMICALS. **No Title**. Disponível em: <<http://www.gfbiochemicals.com/company/#history>>. Acesso em: 10 jun. 2017b.

GF BIOCHEMICALS. **No Title**. Disponível em: <<http://www.gfbiochemicals.com/technology/>>. Acesso em: 10 jun. 2017c.

GIRISUTA, B. **Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass**; Engenharia Química, Universidade de Groningen: Groningen, Holanda, 2007.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Green Chemicals. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. 5, p. 339–349, 2006.

GREENSOLRES. **Consurtium**. Disponível em: <<http://www.greensolres.eu/consortium.php>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

GUZMAN, D. DE. **GF Biochemicals to start using wood waste feedstock in 2016**. Disponível em: <<https://greenchemicalsblog.com/2015/12/14/gf-biochemicals-to-start-using-wood-waste-feedstock-in-2016/>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

GYAMERAH, M. Factors affecting the growth form of *Aspergillus terreus* NRRL 1960 in relation to itaconic acid fermentation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 44, n. 3–4, p. 356–361, 1995.

HAAS, K. Stratham's polymer company Itaconix prepares for growth. 12 fev. 2017.

HATTI-KAUL, R. et al. Industrial biotechnology for the production of bio-based chemicals - a

cradle-to-grave perspective. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 3, p. 119–124, 2007.

HAYES, D. J. et al. The Biofine Process - Production of Levulinic acid, Furfural, and Formic Acid from lignocellulosic feedstocks in biorefineries - Industrial processes and products\n\nDaniel J. Hayes, Steve Fitzpatrick, Michael H. B. Hayes, and Julian R.H. Ross,., **Industrial Processes and Products - Status Quo and Future Directions.**, v. 1, 2006.

HUBER, G. W.; SARA, I.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass. **Chem Rev.**, v. 2, n. 106, p. 4044–4098, 2006.

IMPACTS, C. F. **Cold Flow Impacts Cold Flow ImpactsTransportation**, [s.d.].

ISIKGOR, F. H.; C. REMZI BECER. Lignocellulosic Biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 4497–4559, 2015.

ITACONIX. **Vinyl acid monomer recovery**Estados Unidos, 2012. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US20120258510A1/en?assignee=itaconix,Itaconix+Corporation>>

ITACONIX. **Itaconix Plc (ITX) Investor Presentation**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://itaconix.com/wp-content/uploads/170307-Itaconix-Plc-Investor-Presentation.pdf>>.

ITACONIX. **Annual report and accounts 2016**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://itaconix.com/wp-content/uploads/ITX-AR16-FINAL.pdf>>.

KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: Degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 348–356, 2016.

KLEMENT, T.; BÜCHS, J. Itaconic acid - A biotechnological process in change. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 422–431, 2013.

KUPIAINEN, L.; AHOLA, J.; TANSKANEN, J. Kinetics of glucose decomposition in formic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, p. 2706–2713, 2011.

LANE, J. **GF Biochemicals acquires Segetis, enters the US market**. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/02/19/gfbiochemicals-acquires-segetis-enters-the-us-market/>>. Acesso em: 10 ago. 2017a.

LANE, J. **Levulinic acid as a new platform for green chemistry: The Digest's Multi-Slide Guide to GF Biochemicals**. Disponível em:

<<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/05/17/levulinic-acid-as-a-new-platform-for-green-chemistry-the-digests-multi-slide-guide-to-gf-biochemicals/5/>>. Acesso em: 10 jun. 2017b.

LANGFANG HAWK. **Welcome to Langfang Hawk**. Disponível em: <<http://www.hawk-triplewell.com/pages/about-e.html>>. Acesso em: 4 jul. 2017a.

LANGFANG HAWK. **Products**. Disponível em: <<http://www.hawk-chinachem.com/web/cpjs.asp>>. Acesso em: 4 jul. 2017b.

MAGALHAES, A. I. et al. Downstream process development in biotechnological itaconic acid manufacturing. **Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 1–12, 2016.

MASCAL, M.; DUTTA, S. Chemical-Catalytic Approaches to the Production of Furfurals and Levulinates from Biomass. **Topics in Current Chemistry**, v. 353, p. 41–83, 2014a.

MASCAL, M.; DUTTA, S. Chemical-Catalytic Approaches to the Production of Furfurals and Levulinates from Biomass. In: **TripleC**. [s.l.: s.n.]. v. 11p. 41–83.

MASCAL, M.; DUTTA, S. Chemical-Catalytic Approaches to the Production of Furfurals and Levulinates from Biomass. **Topics in Current Chemistry**, 2014c.

MCGUIGAN, A. British company buys Itaconix of Stratham for \$7 million. 22 jun. 2016.

MECKING, S. Nature or petrochemistry? - Biologically degradable materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 9, p. 1078–1085, 2004.

MISCHAK, H.; KUBICEK, C. P.; RÖHR, M. Formation and location of glucose oxidase in citric acid producing mycelia of *Aspergillus niger*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 21, n. 1–2, p. 27–31, 1985.

MONDALA, A. H. Direct fungal fermentation of lignocellulosic biomass into itaconic, fumaric, and malic acids: current and future prospects. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 42, n. 4, p. 487–506, 2015.

MORO, M. K. **PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR POR EXTRUSÃO COM DUPLA-ROSCA**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548–565, 2015.

OKABE, M. et al. Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in

Aspergillus terreus. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 84, n. 4, p. 597–606, 2009.

OROSKI, F. D. A.; ALVES, F. C.; BOMTEMPO, J. V. Bioplastics Tipping Point: drop-in or non-drop-in? **Journal of Business Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 8, 2014.

PARISI, C.; RONZON, T. **A global view of bio-based industries: benchmarking and monitoring their economic importance and future developments**. [s.l.] JRC Technical Reports, 2016. Disponível em: <<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC103038/lb-na-28376-en-n.pdf>>.

PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. **ChemSusChem**, v. 9, n. 6, p. 562–582, 2016.

RACKEMANN, D. W. **PRODUCTION OF LEVULINIC ACID AND OTHER CHEMICALS FROM SUGARCANE FIBRE**. [s.l.] Queensland University of Technology (QUT), 2014.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 198–214, mar. 2011.

RAINER AUL; BOGDAN COMANITA. A Green Alternative to THF. **Organic Synthesis**, n. May, p. 33–34, 2007.

RASMUSSEN, H.; SØRENSEN, H. R.; MEYER, A. S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, v. 385, p. 45–57, 2014.

RENTIZELAS, A. A.; TOLIS, A. J.; TATSIPOULOS, I. P. Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 887–894, 2009.

REVOLYMER. **Annual report and accounts**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://itaconix.com/wp-content/uploads/Revolymmer-2015-Results-Presentation-FINAL.pdf>>.

REVOLYMER; SOLVAY. **Revolymmer signs global licence to its encapsulation technology with Solvay in the field of Sodium Percarbonate (SPC) for liquid product formulations**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://itaconix.com/wp-content/uploads/OoS7KJ9UT6PJe4NIWZwbQskE3356868Z-1.pdf>>.

RISCALDATI, E. et al. Effect of pH and stirring rate on itaconate production by *Aspergillus terreus*. **Journal of Biotechnology**, v. 83, n. 3, p. 219–230, 2000.

ROBERT, T.; FRIEBEL, S. Itaconic acid – a versatile building block for renewable polyesters with enhanced functionality. **Green Chemistry**, v. 18, p. 2922–2934, 2016.

SAHA, B. C. Emerging biotechnologies for production of itaconic acid and its applications as a platform chemical. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 303–315, 2016.

SALAK ASGHARI, F.; YOSHIDA, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from Fructose in Subcritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 7, p. 2163–2173, 2006.

SCHIEB, P.-A. et al. An Original Business Model: The Integrated Biorefinery. In: **Biorefinery 2030**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 25–66.

SEGETIS. **MARKETS & APPLICATIONS**. Disponível em:
<<http://www.segetis.bio/products/>>. Acesso em: 10 ago. 2017.

SHIMI, I. R.; NOUR EL DEIN, M. S. Biosynthesis of itaconic acid by aspergillus terreus. **Archiv für Mikrobiologie**, v. 44, n. 2, p. 181–188, 1962.

SON, P. A.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Synthesis of levulinic acid from fructose using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 106, n. 1, p. 185–192, 2012.

SPECIALITY CHEMICALS MAGAZINE. The great unknown. 15 dez. 2015.

STEIGER, M. G. et al. Biochemistry of microbial itaconic acid production. **Frontiers in Microbiology**, v. 4, n. FEB, p. 1–5, 2013.

SZABOLCS, Á. et al. Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion. **Green Chem.**, v. 15, n. 2, p. 439–445, 2013.

SZKUDLAREK, M. H. et al. **Unsaturated polyester resin**, 2012. Disponível em:
<<https://www.google.com/patents/EP2411442A1?cl=en>>

TARABANKO, V. E. et al. Kinetics of levulinic acid formation from carbohydrates at moderate temperatures. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 75, n. 1, p. 117–126, 2002.

TUX TURKEL. Old Town mill eyed for full-scale plant to turn wood pulp into ingredient for diesel, jet fuel. 4 maio 2017.

WASEWAR, K. L.; SHENDE, D.; KESHAV, A. Reactive extraction of itaconic acid using tri-n-butyl phosphate and aliquat 336 in sunflower oil as a non-toxic diluent. **Journal of Chemical**

Technology and Biotechnology, v. 86, n. 2, p. 319–323, 2011.

WEASTRA, S. R. O. Market Study on Succinic Acid, Itaconic Acid and FDCA. p. 1–173, 2011.

WEINGARTEN, R.; CONNER, W. C.; HUBER, G. W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7559, 2012.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates. **Other Information: PBD: 1 Aug 2004**, p. Medium: ED; Size: 76 pp. pages, 2004.

WHITE HOUSE. National Bioeconomy Blueprint, April 2012. **Industrial Biotechnology**, v. 8, n. 3, p. 97–102, 2012.

WINDOM, B. C. et al. Advanced distillation curve analysis on ethyl levulinate as a diesel fuel oxygenate and a hybrid biodiesel fuel. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1878–1890, 2011.

YAHIRO, K. et al. Comparison of air-lift and stirred tank reactors for itaconic acid production by *Aspergillus terreus*. v. 19, n. 7, p. 619–621, 1997.

YAN, K. et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 986–997, 2015.

ZHEJIANG GUOUGANG BIOCHEMISTRY. **About us**. Disponível em: <<http://english.chinapost.com.cn/html1/folder/1408/3920-1.htm>>. Acesso em: 1 jul. 2017.

ZHOU, C.-H. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 11, p. 5588–617, 2011.

ZHOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.